

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE NANCY 1

par

Jean - Marc STEILER

INGENIEUR CIVIL DES MINES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR - INGENIEUR

Etude des propriétés thermodynamiques de mélange
des systèmes Fe-Mn et Fe-Mn-Si riche en fer,
par une méthode d'entraînement.

Etude de quelques relations d'estimation des propriétés
thermodynamiques d'alliages ternaires à partir de données
relatives aux trois binaires limitrophes.

soutenue le 25 SEPTEMBRE 1972

devant la commission d'examen :

MM. J. AUBRY

Président

E. BONNIER

M. GANTOIS

M. ONILLON

Examineurs

M. OLETTE

P. RIBOUD

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE NANCY 1

par

Jean - Marc STEILER

INGENIEUR CIVIL DES MINES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR - INGENIEUR

Etude des propriétés thermodynamiques de mélange
des systèmes Fe-Mn et Fe-Mn-Si riche en fer,
par une méthode d'entraînement.

Etude de quelques relations d'estimation des propriétés
thermodynamiques d'alliages ternaires à partir de données
relatives aux trois binaires limitrophes.

soutenue le 25 SEPTEMBRE 1972

devant la commission d'examen :

MM. J. AUBRY

Président

E. BONNIER

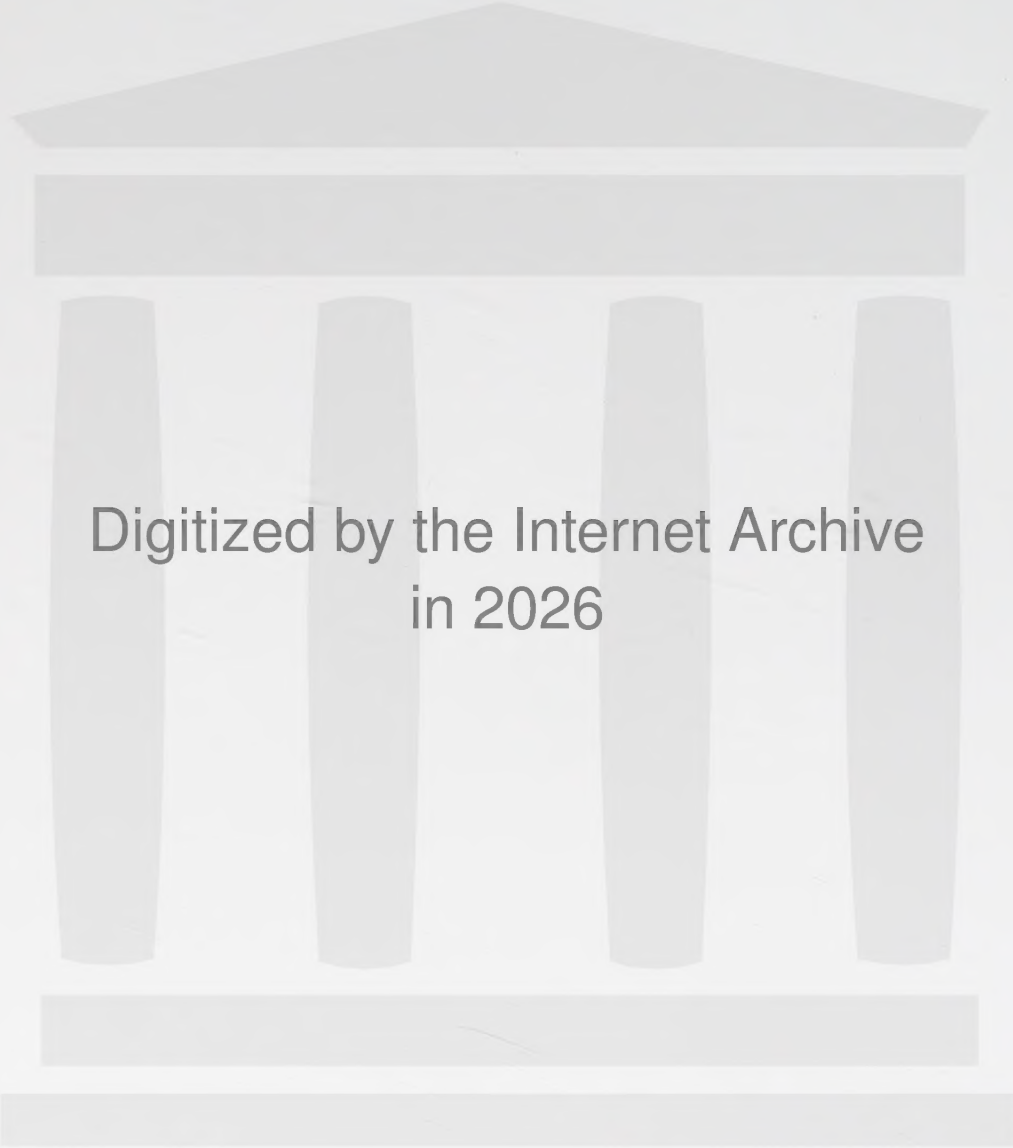
M. GANTOIS

M. ONILLON

Examineurs

M. OLETTE

P. RIBOUD



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551908_0017

AVANT - PROPOS

Cette étude a été effectuée dans les laboratoires de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie Française à Maizières-les-Metz. Que la Direction soit remerciée pour les conditions de travail qu'elle m'a accordées.

Monsieur le Doyen J. AUBRY, Professeur à l'Université de NANCY 1 m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de mon jury de thèse; je l'en remercie vivement.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Doyen E. BONNIER, Professeur à l'Université de Grenoble, qui s'est intéressé à cette étude et a bien voulu examiner mon travail.

J'adresse mes remerciements sincères à Monsieur M. GANTOIS, Professeur à l'Institut National Polytechnique et à l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy, qui a accepté de patronner ma thèse et d'en suivre le déroulement.

Monsieur M. ONILLON, Professeur à l'Université de Bordeaux 1 est à l'origine de ce travail; il a bien voulu me faire bénéficier de sa compétence et de son expérience; qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Monsieur M. OLETTE, Chef du Département de Physico-Chimie Métallurgique de l'IRSID, a dirigé cette étude; il m'est agréable de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour la confiance dont il m'a toujours honoré, les conseils fructueux et les encouragements constants qu'il m'a prodigués avec une bienveillante sollicitude.

Monsieur P. RIBOUD, Chef de Service au Département de Physico-Chimie Métallurgique de l'IRSID, m'a considérablement aidé. Pour le soutien qu'il m'a toujours accordé, la clairvoyance avec laquelle il a émis d'innombrables idées, critiques ou suggestions tout au long de mon travail, la gentillesse avec laquelle il n'a cessé de me faire profiter de son expérience, je lui suis infiniment reconnaissant.

Je tiens aussi à remercier tous ceux qui, à des titres divers, m'ont apporté une aide efficace, en particulier mes collègues du Département de Physico-Chimie Métallurgique, du Centre de Calcul et du Département Chimie de l'IRSID, ainsi que toutes les personnes des secrétariats qui ont mené à bien l'édition de ce texte.

INTRODUCTION

Devant la nécessité de produire des métaux et des alliages offrant des caractéristiques spécifiques et répondant à des normes de plus en plus exigeantes, le métallurgiste fait appel à une quantité croissante d'informations qui lui permettent de progresser sur la voie d'une compréhension plus exacte et d'une maîtrise plus efficace des processus industriels.

L'acquisition de données thermodynamiques précises et sûres constitue - parmi d'autres - une étape indispensable à toute étude quelque peu approfondie des mécanismes complexes mis en oeuvre lors des opérations industrielles. Ces dernières résultent du jeu simultané de réactions chimiques intéressant un grand nombre de constituants répartis dans des phases différentes. L'étude thermodynamique d'un tel système permet de prévoir les caractéristiques des équilibres possibles à partir des propriétés des phases en présence.

Si dans les conditions habituelles d'utilisation, en métallurgie du fer par exemple, la loi des gaz parfaits suffit amplement à accéder d'une manière très simple aux propriétés thermodynamiques des phases vapeur, il en va tout différemment pour les liquides et les solides. En effet, lors du mélange, des interactions plus fortes entre atomes créent des liaisons privilégiées ou des relations d'ordre génératrices de variations d'enthalpie et d'entropie, spécifiques de la solution formée et non seulement des constituants purs envisagés. S'il semble raisonnable d'envisager l'étude expérimentale de tous les systèmes binaires imaginables, cet espoir devient rapidement vain pour les systèmes à plus de deux ou trois constituants, c'est-à-dire pour les solutions métalliques de quelque intérêt industriel.

Dans ces conditions il apparaît primordial de développer l'étude des moyens permettant de prévoir le comportement de systèmes complexes à partir de données simplement accessibles, c'est-à-dire binaires ou ternaires. C'est là le but des modèles de solutions, fondés sur des considérations théoriques, et aussi des méthodes plus ou moins empiriques d'estimation. Toutefois ces deux démarches restent tributaires de l'existence de données sûres et cohérentes entre elles, relatives à des systèmes simples à deux ou trois constituants. Souhaitable en soi, une connaissance approfondie des alliages binaires ou ternaires, ouvre également la voie à une prévision plus sérieuse de systèmes complexes. Cette double motivation a présidé à notre étude.

Cette dernière comporte deux parties distinctes: la première, expérimentale, contribue à une meilleure connaissance des activités thermodynamiques dans les alliages liquides Fe-Mn et Fe-Mn-Si riche en fer; la seconde compare les résultats de trois méthodes d'estimation des propriétés thermodynamiques de systèmes ternaires, à partir de données relatives aux trois binaires limitrophes.

P L A N

Première Partie

Etude des propriétés thermodynamiques
de mélange des systèmes Fe-Mn et Fe-Mn-Si
riche en fer, par une méthode d'entraînement

INTRODUCTION

CHAPITRE I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 - Système Fe-Mn

I.1.1 - Données sur alliage liquide

I.1.2 - Données sur alliage solide

I.2 - Système Fe-Mn-Si

CHAPITRE II - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

II.1 - Méthode de mesure utilisée

II.1.1 - Aspects thermodynamiques de la méthode d'entraînement

II.1.1.1 - Evaporation sous gaz inerte

a) Corps pur

b) Alliage binaire

II.1.1.2 - Evaporation et entraînement par un gaz inerte

II.1.2 - Application de la méthode d'entraînement à la mesure des activités des constituants d'un alliage binaire

II.1.2.1 - Interprétation classique

a) Cas général

b) Application à la solution diluée

c) Application au corps pur

d) Application à un alliage dont les constituants présentent des volatilités très différentes

II.1.2.2 - Interprétation à l'aide du coefficient d'évaporation sous atmosphère inerte A_{YX}

a) Cas général

1. Définition du coefficient A_{YX}

2. Calcul des activités à partir de A_{YX}

b) Application à la solution diluée de Y dans X

II.1.3 - Problèmes particuliers liés à la nature des systèmes étudiés : Fe-Mn et Fe-Mn-Si

II.1.3.1 - Problèmes liés au caractère réducteur du manganèse

II.1.3.2 - Problèmes liés à la volatilité importante du manganèse

- a) Equilibre phase vapeur - phase condensée
- b) Evolution de la composition d'ensemble de l'alliage
- c) Appauvrissement de surface en élément volatil
- d) Condensation de la vapeur saturée

II.2 - Conditions opératoires

II.2.1 - Définition de la technique expérimentale.

II.2.2 - Grandeurs physiques à mesurer.

II.2.3 - Description du matériel mis en oeuvre.

II.2.3.1 - Fours et dispositif de régulation de température.

II.2.3.2 - Mesure de température.

II.2.3.3 - Préparation et manipulation des gaz.

II.2.4 - Préparation des alliages.

II.2.5 - Caractéristiques d'un essai d'évaporation et entraînement.

CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSION

III.1 - Résultats

III.1.1 - Pression de vapeur du manganèse pur.

III.1.2 - Système Fe-Mn liquide à 1873 K.

III.1.2.1 - Solutions diluées.

III.1.2.2 - Solutions non diluées.

III.1.2.3 - Ensemble du système Fe-Mn.

III.1.2.4 - Diagramme d'activité Fe-Mn à 1873 K.

III.1.3 - Système Fe-Mn-Si.

III.2 - Discussion

CONCLUSION

FIGURES

TABLEAUX

ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

T	A	B	L	E	A	U	X
---	---	---	---	---	---	---	---

Première partie

- I - Composition-type d'un alliage Fe-Mn.
- II - Enthalpie de vaporisation du manganèse à 298,15 K.
- III - Mesure de la pression de vapeur du manganèse pur.
- IV - Calcul du coefficient d'évaporation sous atmosphère inerte A_{MnFe} .
- V - Résultats relatifs à la solution diluée Fe-Mn.
- VI - Résultats relatifs aux solutions Fe-Mn telles que $0,1 \leq N_{\text{Mn}} \leq 0,5$.
- VII - Activité du fer et du manganèse dans le domaine de composition étudié.
- VIII - Grandeurs partielles molaires relatives à l'alliage liquide Fe-Mn à 1873 K.
- IX - Grandeurs intégrales relatives à l'alliage liquide Fe-Mn à 1873 K.
- X - Résultats relatifs aux alliages Fe-Mn-Si dilués en manganèse et silicium.

F I G U R E S

Première partie

- 1 - Diagramme de phases du système Fe-Mn.
- 2 - Activité de Mn dans le système Fe-Mn vers 1873 K - Bibliographie.
- 3 - Influence du débit de O_2 sur l'entraînement de Rh à 1400°C.
- 4 - Equilibre liquide-vapeur; système Fe-Mn à 1873 K.
- 5 - Appauvrissement du bain.
- 6 - Four à enroulement de molybdène.
- 7 - Four vertical : cellule d'entraînement.
- 8 - Four horizontal : cellule d'entraînement.
- 9 - Ligne à gaz.
- 10 - Pression de vapeur du manganèse pur.
- 11 - Système Fe-Mn à 1873 K - Solution diluée.
Etude par analyse du condensat.
- 12 - Système Fe-Mn à 1873 K - Solution diluée.
- 13 - Variation de $\ln \gamma_{Mn}$ avec N_{Fe}^2 .
- 14 - Diagramme d'activité Fe-Mn à 1873 K.
- 15 - Grandeur de mélange de l'alliage Fe-Mn à 1873 K.
- 16 - Solution Fe-Mn-Si diluée en Mn et Si.
- 17 - Activité de Mn dilué dans Fe-Mn-Si.

A N N E X E S

Première partie

<u>ANNEXE A</u> - Détermination du diagramme d'activité à T_f à partir de données à T_i .	A1
Figure : portion du diagramme de phases d'un système hypothétique X-Y.	A5
<u>ANNEXE B</u> - Influence de la vitesse de gaz sur les mesures d'entraînement.	B1
Figure 1B: Schéma de la cellule d'évaporation et d'entraînement.	B6
Figure 2B: Influence de la vitesse du gaz sur les pressions par entraînement.	B7
<u>ANNEXE C</u> - Représentation des grandeurs thermodynamiques d'une solution diluée.	C1
Figure : Solution binaire diluée.	C7
<u>ANNEXE D</u> - Calcul de l'erreur maximale introduite par l'évolution de composition du bain lors de la mesure d'activité.	D1
Figure : Variation de $Z = N_Y \cdot \gamma(N_Y)$ avec N_Y .	D7
<u>ANNEXE E</u> - Appauvrissement de surface en élément volatil, d'un alliage soumis à l'évaporation.	E1
Figure 1E: Modèle géométrique.	E9
Figure 2E: Profil de concentration dans l'alliage	E10
Figure 3E: Appauvrissement de surface	E11
Figure 4E: Concentration de surface rapportée à la concentration moyenne.	E12
<u>ANNEXE F</u> - Etude de la condensation de la vapeur métallique le long d'un gradient de température.	F1
Figure 1F: Condensation d'une vapeur à 90 % de manganèse.	F9
Figure 2F: Condensation d'une vapeur à 90 % de manganèse.	F10
Figure 3F: Condensation d'une vapeur à 90 % de manganèse.	F11
Figure 4F: Evolution de la condensation le long du gradient thermique pour différentes compositions de la vapeur initiale.	F12
Figure 5F: Condensation d'une vapeur à 90 % de manganèse	F13
Figure 6F: Evolution de la vapeur et du condensat pour différentes conditions initiales.	F14
<u>ANNEXE G</u> - Méthodes analytiques.	G1

Deuxième Partie

*Etude de quelques relations d'estimations
des propriétés thermodynamiques d'alliages ternaires
à partir de données relatives aux trois binaires limitrophes*

INTRODUCTION

CHAPITRE I - METHODES ETUDIEES

- I.1 - Généralités
- I.2 - Représentation géométrique
- I.3 - Etude géométrique
- I.4 - Etude formelle
- I.5 - Propriétés des trois méthodes d'estimation

CHAPITRE II - APPLICATION DES TROIS METHODES D'ESTIMATION

- II.1 - Système Fe-Cr-Ni à 1873 K.
 - II.1.1 - Données binaires
 - II.1.2 - Résultats ternaires
 - II.1.3 - Comparaison avec les mesures
- II.2 - Système Fe-Mn-Si à 1873 K
 - II.2.1 - Données binaires
 - II.2.2 - Résultats ternaires

CONCLUSION

FIGURES

BIBLIOGRAPHIE

P R E M I E R E P A R T I E

ETUDE DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES
DE MELANGE DES SYSTEMES Fe-Mn ET Fe-Mn-Si
RICHE EN FER, PAR UNE METHODE D'ENTRAINEMENT

INTRODUCTION

Première partie

Bien que d'un usage très ancien et très répandu dans les processus industriels d'élaboration de l'acier - lors de la désoxydation par exemple - le manganèse, seul ou en présence d'autres éléments dissous comme le silicium, forme avec le fer vers 1600°C une solution liquide encore très mal connue, puisque même le sens de déviation à la loi de RAOULT demeure incertain. Seules deux études relativement récentes ont tenté, avec un succès tout relatif, d'apporter quelques informations supplémentaires quant à la nature du système Fe-Mn. D'une manière générale, les auteurs s'accordaient à trouver le mélange peu éloigné de l'idéalité, sans pouvoir dépasser le stade des considérations très qualitatives fondées sur les similitudes existant entre les atomes de fer et de manganèse.

Cette imprécision pouvait, dans certains cas, occasionner des erreurs appréciables; en effet, lors du calcul de la composition du laitier en équilibre avec un bain Fe-Mn-O à 1873 K, le résultat dépend fortement de l'hypothèse choisie pour le système Fe-Mn. Une solution métallique idéale conduit à un rapport MnO/FeO de 0,4, alors que si l'on suppose vérifiée pour le manganèse la loi de HENRY avec $\gamma_{Mn}^{\infty} = 1,5$ - déviation positive assez faible - le rapport MnO/FeO passe à la valeur 0,6. L'importance pratique du problème apparaît clairement si l'on remarque que les deux scories précédentes peuvent ne pas être dans le même état physique.

Si les propriétés thermodynamiques du système Fe-Mn restaient jusqu'alors très mal connues, celles du ternaire Fe-Mn-Si n'avaient, elles, jamais été déterminées de manière directe, même dans le domaine des alliages dilués en manganèse et silicium. Seules quelques mesures du paramètre d'interaction ternaire du silicium sur le manganèse, à partir d'études de désoxydation, avaient conduit à des valeurs aussi éloignées l'une de l'autre que 0 et 64. A titre indicatif, pour une solution à 0,5 % (massique) de silicium et de manganèse, ces deux valeurs extrêmes du paramètre d'interaction conduiraient à des valeurs de l'activité du manganèse situées dans un rapport de 2.

Ce manque de données nous a semblé justifier la détermination de l'activité du manganèse dans ces systèmes par une méthode suffisamment fine pour rendre compte de la faible déviation à l'idéalité escomptée. Notre choix s'est porté sur une méthode d'entraînement de la vapeur métallique par un gaz inerte. En effet, parmi les moyens d'investigation permettant de mesurer la pression de vapeur, celui-ci nous a semblé le plus adapté à notre but, surtout par le fait qu'il n'est pratiquement pas perturbé par les phénomènes d'appauvrissement de surface en élément volatil, particulièrement gênants lors des processus sous pression réduite, quand les deux constituants présentent des volatilités très différentes.

o o o

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. SYSTEME Fe-Mn

Le système Fe-Mn n'a fait, par le passé, l'objet que d'un petit nombre d'études, la majeure partie d'entre elles étant d'ailleurs consacrée à la solution solide.

La comparaison des structures des atomes de Fer et de Manganèse, dont les caractéristiques apparaissent au tableau ci-dessous, permet d'escompter un mélange peu éloigné de l'idéalité.

	Mn _γ	Fe _γ
N° atomique	25	26
Masse atomique (at.g)	54,94	55,85
Rayon atomique (Å) (Nb.coordination = 12)	1,26 - 1,31	1,26
Electronégativité	2,6	2,3
Structure	Cubique à faces centrées tétragonal	Cubique à faces centrées
Configuration électronique	s ² s ² p ² s ² p ⁶ d ⁵ s ²	s ² s ² p ⁶ s ² p ⁶ d ⁶ s ²

Manganèse et Fer sont voisins dans la classification périodique des éléments et ne diffèrent que par un électron d de la sous-couche M. De plus, les rayons atomiques ainsi que les électronégativités sont du même ordre, ce qui contribue à rendre les atomes interchangeables, donc répartis au hasard. La seule différence notoire concerne les structures ; toutefois, on remarquera que le réseau cubique à faces centrées tétragonal du manganèse γ s'obtient à partir du réseau cubique à faces centrées du fer γ par dilatation le long d'un axe. Les conséquences de ces propriétés apparaissent sur le diagramme de phases (1) (figure 1) qui présente, dans sa majeure partie, une série continue de solutions solides. Le domaine biphasé solide-liquide prend la forme d'un fuseau monotone très étroit, caractéristique en général d'un équilibre entre deux solutions, solide et liquide, peu éloignées de l'idéalité ou dont les écarts à l'idéalité se compensent approximativement.

Les propriétés thermodynamiques du système Fe-Mn à l'état liquide sont accessibles soit par les résultats de mesures à hautes températures, soit par traitement, moyennant quelques hypothèses de calcul, de données relatives à l'état solide.

I.1.1. Mesures à l'état liquide

La solution liquide Fe-Mn vers 1600°C a été considérée pendant longtemps comme idéale, en raison des similitudes existant entre le Fer et le Manganèse (2, 3). Les mêmes hypothèses approximatives avaient cours simultanément pour tous les alliages liquides du fer avec les métaux de transition voisins de la classification périodique, tels Cr, Ni, Co (3).

Deux études plus récentes, rendant compte de mesures expérimentales selon deux méthodes différentes, n'ont apporté que des renseignements imprécis quant aux propriétés thermodynamiques du système Fe-Mn.

Utilisant une pile électrochimique à électrolyte liquide acide ($\text{SiO}_2 - \text{MnO} - \text{MgO} - \text{CaO}$), SANBONGI et OHTANI (4) ont étudié la solution Fe-Mn à 1863 K dans un domaine de composition allant de 0,77 % Mn à 79,5 % Mn[°].

A l'aide de la relation de NERNST, ils purent relier la f.e.m. mesurée à l'activité du manganèse, après avoir vérifié sommairement que la réaction électrochimique mettait en jeu les ions Mn^{++} . Leurs résultats ne leur permirent pas de proposer un ensemble de valeurs d'activités significativement différentes de l'idéalité, en raison de la dispersion très importante (figure 2).

Il est à remarquer que la mesure d'activité, dans le système Fe-Mn liquide par pile électrochimique, est d'une mise en oeuvre délicate en raison surtout de la réactivité importante du manganèse, susceptible de provoquer des réactions parasites au niveau des électrodes. De plus, les auteurs cités ne semblent pas avoir déterminé, de manière très satisfaisante, la nature de l'ion assurant le passage du courant dans la pile ; l'analogie proposée entre le comportement du manganèse dans un laitier à haute température et en solution aqueuse à 25°C semble en effet assez douteuse.

Toutefois, il paraît actuellement certain, à partir de l'examen des diagrammes $\text{SiO}_2 - \text{MnO} - \text{O}$, que le manganèse se trouve bien exclusivement sous forme d'ions Mn^{++} dans un laitier très acide, tel que celui utilisé.

Enfin, la magnésie qui constituait le creuset présente, à haute température, une conductivité à la fois ionique et électronique non négligeable ; ce problème n'a pas été mentionné par les auteurs.

HULTGREN et al. (5), retenant la moyenne des données brutes de SANBONGI et OHTANI, ont conclu à la régularité de la solution liquide Fe-Mn, compte tenu de la dispersion très importante, et ont proposé un diagramme d'activité présentant une légère déviation positive (figure 14), avec un coefficient d'activité du manganèse à dilution infinie dans le fer égal à 1,33.

(*) Comme les masses atomiques du fer et du manganèse ne diffèrent que de peu (respectivement 55,85 at.g et 54,94 at.g), nous confondrons, dans la suite du texte, les pourcentages atomiques et pondéraux, sauf indication contraire.

Il est à noter toutefois qu'en tenant compte de la totalité des résultats expérimentaux publiés par SANBONGI et OHTANI, il nous a été impossible de retrouver les valeurs proposées par HULTGREN et al. (5).

Ces derniers auteurs ont vraisemblablement procédé à un choix préalable des données prises en compte dans leur traitement, de manière à éliminer certaines d'entre elles leur paraissant particulièrement douteuses. En effet, SANBONGI et OHTANI indiquent, pour le coefficient d'activité du manganèse en solution diluée ($N_{Mn} < 0,08$), des valeurs comprises entre 3,46 et 0,84. Le tableau ci-dessous met en évidence l'écart entre les valeurs du coefficient d'activité à dilution infinie et du paramètre d'interaction binaire du manganèse dans le fer, tirées d'une part de la compilation de HULTGREN et al. et, d'autre part, des résultats bruts de SANBONGI et OHTANI.

	SANBONGI OHTANI (4)	HULTGREN et al. (5)
γ_{Mn}^{∞}	1,4 $\pm$ 0,3 *	1,33
$\Delta G_{Mn}^{XS \infty}$ cal/at.g	1300 $\pm$ 800*	1050
ϵ_{Mn}^{Mn}	- 0,8 $\pm$ 0,8 *	- 0,59

SCHULTZ, RIAZANCE et PAYNE (6) ont déterminé la pression de vapeur du manganèse, en équilibre avec des alliages liquides Fe-Mn à 1811 K, par une méthode d'entraînement de la vapeur par un gaz inerte.

Mesurant le volume de gaz ayant balayé la surface du bain et la quantité de manganèse entraîné dans le même temps, ils pouvaient, connaissant de plus la pression de vapeur du manganèse pur, calculer son activité en solution. Ils déterminaient le nombre de moles ayant quitté l'alliage, par analyse chimique du condensat déposé, en un endroit froid de l'appareillage, par la vapeur saturée en espèces métalliques.

Leurs résultats bruts conduisent, pour le manganèse, à une déviation très légèrement négative à la loi de RAOULT ($\gamma_{Mn}^{\infty} = 0,89$), en deçà de 60 % Mn et à un comportement idéal au delà de cette teneur. Toutefois, un traitement statistique des données, visant à représenter l'activité du manganèse en fonction de sa fraction atomique par un polynôme du 3ème degré, montre que seul le coefficient de degré 1, c'est-à-dire le coefficient de la loi de HENRY (γ_{Mn}^{∞}), est significatif pour un niveau de confiance de 95 %. Ce fait, qui d'ailleurs ne prouve pas la non-existence des deux autres coefficients, amène les auteurs cités à conclure à l'idéalité de la solution, compte tenu de leur incertitude expérimentale.

(*) Le demi intervalle de confiance indiqué est égal à $t \cdot \sigma / \sqrt{n}$, σ étant la variance, n le nombre de déterminations et t le "t" de STUDENT et FISHER pour $n-2$ degrés de liberté et un niveau de confiance de 99 %.

SCHULTZ et al. ont utilisé, pour le calcul de l'activité du manganèse, la valeur de sa pression de vapeur saturante qu'ils avaient mesurée au préalable (26,28 mmHg à 1 811 K). Or, elle diffère sensiblement de celle déterminée par WOOLF et al. (7) dans le même laboratoire (29,51 mmHg), ainsi que de celle proposée par HULTGREN (5) (23,51 mmHg), et résultant d'une critique d'un grand nombre d'études. Recalculés sur la base de cette dernière valeur de pression de vapeur du manganèse pur, les résultats expérimentaux de SCHULTZ et al. mettent en évidence une déviation très légèrement positive à la loi de RAOULT, mais, elle aussi, non significative.

En conclusion de cette étude des données d'activités relatives au système Fe-Mn liquide disponibles actuellement, il apparaît problématique de justifier un choix quant au sens de déviation à l'idéalité, en raison de résultats contradictoires et imprécis.

I.1.2. Mesures à l'état solide

Relativement peu d'informations précises pouvant être recueillies des mesures d'activité à l'état liquide, il est intéressant d'examiner, au moins qualitativement, les renseignements fournis par des expérimentations à l'état solide.

Le diagramme de phases Fe-Mn (figure 1) présente, pour des températures inférieures à 1 400°C, de très vastes domaines de solutions solides favorables à la mesure d'activités.

La connaissance, à une température donnée T_i , des grandeurs de mélange du système Fe-Mn permet de les calculer pour une température différente T_f , moyennant certaines approximations raisonnables. On constate en effet expérimentalement que si l'enthalpie libre de mélange varie souvent beaucoup avec la température, l'entropie et l'enthalpie de mélange, par contre, restent sensiblement constantes, dans des domaines de température pas trop étendus. Dans ces conditions, l'équation de GIBBS-HELMHOLTZ s'intègre aisément et permet de prévoir l'allure du diagramme d'activité à une température différente de celle des mesures.

$$(1) \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_p = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

Ou en grandeurs partielles relatives au constituant Y

$$(2) \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_Y}{T} \right)_p = - \frac{\Delta H_Y}{T^2} = R \cdot \frac{\partial}{\partial T} (\ln a_Y)$$

- ΔG : enthalpie libre de mélange
 ΔH : enthalpie de mélange
 a_Y : activité de Y
 $\overline{\Delta G}_Y$: enthalpie libre partielle relative à Y
 $\overline{\Delta H}_Y$: enthalpie partielle relative à Y

Par intégration entre T_i et T_f , avec $\overline{\Delta H}_Y$ supposé constant entre T_i et T_f :

$$(3) \quad \ln \frac{(a_Y)^{T_f}}{(a_Y)^{T_i}} = \frac{\overline{\Delta H}_Y}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right)$$

Si l'on ne dispose pas à la température de mesure T_i des données enthalpiques, il reste possible d'estimer le diagramme d'activité à T_f à partir de celui connu à T_i : en supposant que la solution est régulière, c'est-à-dire que l'entropie de mélange est idéale. Dans ce cas, on utilise la relation simple :

$$(4) \quad \ln (\gamma_Y)^{T_f} = \frac{T_i}{T_f} \cdot \ln (\gamma_Y)^{T_i}$$

Cette dernière méthode se révèle en général moins favorable que la première car l'assimilation à la solution régulière n'est souvent qu'une hypothèse grossière.

Dans le cas considéré, les calculs demandés par le passage du diagramme d'activité d'une température T_i à une température T_f se compliquent car on assiste, en plus, à un changement de phase entre T_i et T_f , ce qui introduit une modification de l'état standard auquel sont rapportées les activités. La procédure utilisée est détaillée en Annexe A. Nous n'en analyserons les résultats que dans trois cas où toutes les données nécessaires aux calculs sont présentes.

ROY (8) , mesurant, par une méthode de torsion-effusion de KNUDSEN, la pression de vapeur du manganèse en équilibre avec des alliages Fe-Mn entre 1240 K et 1510 K, a pu mettre en évidence une déviation positive à la loi de RAOULT à 1450 K et proposer, dans tout le domaine d'existence des solutions solides γ , des valeurs négatives de l'enthalpie de mélange, sensiblement symétriques par rapport aux constituants. Rapportés à la température de 1873 K, à l'aide des limites de phases données par ELLIOTT (1) , les résultats de ROY conduisent à une déviation légèrement positive de l'activité du manganèse rapportée à l'état de référence, corps pur liquide (figure 2).

Les mesures effectuées par EREMENKO et al. (9) entre 950 K et 1150 K à l'aide d'une pile électrochimique à sel fondu fournissent des résultats très différents des précédents. En effet, à 1023 K, ces auteurs indiquent, dans le domaine γ , une déviation négative très accentuée ($\gamma_{\text{Mn}}^{\infty}$ voisin de 0,3), ainsi qu'une enthalpie de mélange positive, avec un maximum très décalé du côté des solutions riches en fer. Les données d'EREMENKO et al., ramenées à 1873 K, conduisent à un diagramme d'activité du manganèse à très forte déviation négative (figure 2).

On peut toutefois remarquer que, dans ce deuxième cas, la procédure de calcul utilisée est sans doute plus imprécise et moins adaptée que dans le premier, en raison de l'écart important entre la température de mesure (1023 K) et la température de liquidus (de 1500 K à 1750 K).

Plus récemment, HAWKINS (10) utilisa une pile à thorine yttrée pour déterminer les grandeurs de mélange du système Fe-Mn entre 1223 K et 1300 K. La déviation très légèrement négative, proposée dans le domaine des solutions solides γ à 1300 K, en accord avec d'autres mesures par des méthodes différentes (11), (12), s'accompagne d'une enthalpie de mélange négative, relativement importante. De ces résultats expérimentaux, on peut calculer, à 1873 K, un diagramme d'activité du manganèse à déviation faiblement positive (figure 2).

Cette étude bibliographique, dont les résultats sont repris à la figure 2, permet de mettre en lumière le manque d'informations précises relatives à la solution Fe-Mn, tant solide que liquide, puisque même le sens de déviation à la loi de RAULT demeure inconnu.

I.2. SYSTEME Fe-Mn-Si

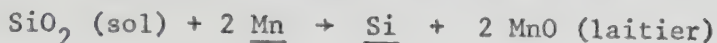
Bien que d'un intérêt certain pour le sidérurgiste, en raison des propriétés désoxydantes du manganèse et du silicium, le système ternaire Fe-Mn-Si n'a donné lieu qu'à un très petit nombre d'études thermodynamiques.

Les seules données très partielles de la littérature actuelle proviennent de travaux relatifs aux équilibres entre une phase métallique et un laitier contenant SiO_2 et MnO . La détermination des propriétés des solutions Fe-Mn-Si résulte dans ce cas d'une démarche relativement indirecte et détournée, ce qui explique sans doute les résultats fort peu précis et contradictoires que l'on peut observer dans la littérature.

La seule grandeur ayant fait l'objet de quelques mesures se trouve être le paramètre d'interaction ternaire du manganèse sur le silicium $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Mn}}$.

En 1937, lors d'une étude relative à l'influence d'éléments d'addition sur les réactions entre un alliage Fe-Mn riche en fer et un laitier saturé en silice, KORBER (13) établit que le manganèse restait sans effet sur l'activité du silicium dissous.

La réaction principale envisagée était la suivante :



L'étude portait sur des alliages dont la teneur en manganèse pouvait atteindre 10 %.

Dans ses conditions expérimentales et en supposant la solution liquide binaire Fe-Mn idéale, KORBBER proposait la valeur $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Mn}} = 0$.

Plus récemment, KOJIMA et SANO (14) ont déterminé la valeur du paramètre d'interaction du manganèse sur le silicium à 1 873 K, en corollaire à une étude des équilibres entre un bain de fer et un laitier ternaire FeO-MnO saturé en silice.

La connaissance de l'évolution des teneurs de la solution en oxygène, manganèse et silicium dissous au cours de la désoxydation, permet de déterminer la variation de la constante de désoxydation du silicium avec le pourcentage de manganèse. Cette dernière grandeur est liée au paramètre d'interaction ternaire $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Mn}}$; cependant, la relation envisagée fait intervenir en plus d'autres paramètres d'interaction binaires et ternaires plus ou moins bien connus, tels que :

$$\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}, \quad \epsilon_{\text{Si}}^{\text{O}}, \quad \epsilon_{\text{O}}^{\text{O}}, \quad \epsilon_{\text{O}}^{\text{Mn}}.$$

En effet, $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}$ par exemple prend les valeurs extrêmes 10 et 37 dans la littérature citée par KOJIMA et SANO (14).

Dans ces conditions, il est illusoire d'escompter une précision satisfaisante pour la donnée déterminée par un calcul de ce type. Ainsi, la valeur proposée par ces derniers auteurs, $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Mn}} \approx 64$, s'écarte-t-elle notablement et fondamentalement de celle issue des travaux de KORBBER (13). Cette valeur élevée du paramètre d'interaction ternaire permettrait de prévoir une très forte augmentation de l'activité du silicium en présence de manganèse.

CHAPITRE II

TECHNIQUE EXPERIMENTALE
II.1. METHODE DE MESURE UTILISEE
II.1.1. Aspects thermodynamiques de la méthode d'entraînement

Proposée par le physicien français REGNAULT en 1845 (15), la méthode d'entraînement constitue l'un des plus anciens moyens d'investigation des équilibres hétérogènes, en permettant une mesure simple des pressions de vapeur ou de dissociation, même en présence de concentrations importantes d'autres gaz.

Le principe général consiste à faire circuler, au-dessus de la phase condensée étudiée (corps pur ou alliage), un gaz en général inerte, à un débit permettant la mise en équilibre de l'ensemble. Le gaz, après avoir entraîné la vapeur surmontant la phase condensée, est recueilli en aval dans une portion froide de l'appareillage où a lieu la condensation des espèces évaporées aux fins d'analyse après dissolution.

D'une mise en oeuvre expérimentale aisée en raison de la simplicité de son principe, cette méthode n'en demande pas moins quelques précautions élémentaires révélées par un examen attentif des mécanismes entrant en jeu. La mauvaise compréhension des phénomènes et l'inobservation des conditions restrictives ainsi imposées expliquent, en grande partie, les résultats décevants de certaines mesures de pression de vapeur à haute température (16).

Une discussion complète et détaillée des limitations imposées à la méthode, aussi bien par des considérations de thermodynamique et de cinétique que par les conditions expérimentales, a été conduite par de nombreux auteurs, en particulier ALCOCK et HOOPER (17), MERTEN et BELL (18), RICHARDSON et ALCOCK (19).

Dans ce paragraphe, nous nous attacherons à dégager les principes généraux de la méthode, puis, à partir de notions simples de cinétique, nous établirons les conditions de validité donnant une explication physique des résultats qualitatifs des auteurs cités (17), (18).

II.1.1.1. Evaporation sous gaz inerte

a) Corps pur

Considérons le système formé par un métal X, solide ou liquide, en équilibre avec sa vapeur en présence d'un gaz inerte G.

La règle des phases nous permet de prévoir le nombre de degrés de libertés ν du système ; ici :

$$\nu = c + 2 - \phi$$

avec : c : nombre de constituants indépendants $c = 2$;

ϕ : nombre de phases en présence $\phi = 2$;

donc $\nu = 2$.

Le système est divariant, et la connaissance de la température et de la pression totale fixe, de manière unique, les autres paramètres décrivant le système, en particulier la composition de la vapeur, donc la pression de vapeur de X.

Si la phase gazeuse se comporte comme un mélange de gaz parfaits, la pression de vapeur de X a pour expression :

$$P_X^o = P_t \cdot N_X^v = P_t \cdot \frac{n_X}{n_X + n_G} \quad [1]$$

avec P_t : pression totale

N_X^v : fraction molaire de X dans la vapeur

n_X : nombre de moles de X de la vapeur

n_G : nombre de moles de gaz de la vapeur.

b) Alliage

Si nous considérons maintenant le système formé par un alliage X - Y, solide ou liquide, en équilibre avec sa vapeur en présence d'un gaz inerte G, la règle des phases permet d'écrire :

$$\nu = c + 2 - \phi$$

c : nombre de constituants indépendants c = 3 ;

ϕ : nombre de phases en présence $\phi = 2$;

donc $\nu = 3$.

Le système est alors trivariant, c'est-à-dire que, en plus de la température et de la pression totale, une autre grandeur intensive caractéristique peut être fixée arbitrairement, ce qui se traduit par exemple par l'existence d'une relation entre les compositions de la phase liquide et de la phase vapeur. Ainsi, la connaissance de la température, de la pression totale et de la composition de l'alliage considéré permet de déterminer, de façon unique, la composition de la vapeur en équilibre, donc les propriétés thermodynamiques de la solution.

Dans ces conditions, les pressions partielles de X et de Y dans la vapeur, assimilée à un mélange de gaz parfaits, ont pour expression :

$$P_X = P_t \cdot \frac{n_X}{n_X + n_Y + n_G} \quad [2.]$$

$$P_Y = P_t \cdot \frac{n_Y}{n_X + n_Y + n_G} \quad [3.]$$

A température et pression totale fixées, P_X et P_Y ne dépendent que de la composition de l'alliage par une relation définissant pour chaque constituant une grandeur caractéristique du mélange : les coefficients d'activité γ_X et γ_Y .

$$\frac{P_X}{P_X^0} = \gamma_X \cdot N_X^C \quad [4]$$

$$\frac{P_Y}{P_Y^0} = \gamma_Y \cdot N_Y^C \quad [5]$$

γ_i	: coefficient d'activité de i dans l'alliage	} i = X, Y
N_i^C	: fraction molaire de i dans l'alliage	
P_i^0	: pression de vapeur de i dans l'état standard, c'est-à-dire ici pour le corps pur	

II.1.1.2. Evaporation et entraînement par un gaz inerte

Les considérations précédentes nous ont permis d'établir qu'à température et pression totale fixées, la connaissance de la composition de la substance étudiée (corps pur ou alliage) suffit à caractériser le système, donc en particulier à imposer la composition de la vapeur. Ce résultat toutefois ne reste acquis que si l'équilibre thermodynamique a pu s'établir.

Dans ces conditions, la mesure de la composition de la phase vapeur permet, à l'aide de relations du type précédent [1] à [5], d'accéder à des grandeurs intensives d'équilibre propres au métal ou à l'alliage considéré, par exemple la pression de vapeur ou les activités thermodynamiques ; mais cette mesure n'est possible que par prélèvement, hors du système en équilibre, par un moyen approprié de l'ensemble ou d'une partie de la vapeur, aux fins d'analyse.

La mise en mouvement d'ensemble de la phase gazeuse par circulation du gaz G constitue un procédé couramment utilisé pour prélever la vapeur et l'amener dans une portion froide de l'appareillage où elle se condense et peut ensuite être analysée. D'évidence, nous considérons ici un processus de "non équilibre" et il peut paraître paradoxal, à première vue, de l'envisager pour la mesure de grandeurs caractéristiques de l'équilibre entre phases, sans intervention d'un paramètre supplémentaire lié à la cinétique du processus d'extraction. Cette objection tombe toutefois si l'on prend soin de se placer dans des conditions de régime permanent permettant à la phase gazeuse de se déplacer, identique à elle-même, sans que le mouvement ne provoque de ségrégation en son sein.

On peut en effet envisager deux types de phénomènes perturbateurs dus à l'entraînement : leur analyse, détaillée en Annexe B, dans le cas simple du corps pur - ce qui n'enlève par ailleurs rien à la généralité du problème - conduit aux conclusions suivantes :

Pour des faibles débits de gaz porteur G, la diffusion en phase gazeuse contribue, pour une part non négligeable, au flux de matière entraînée, ce qui revient à surestimer la pression de vapeur de l'espèce évaporée. Si, par contre, le débit est très important, un temps de contact trop court entre gaz porteur et constituant évaporé conduit à une saturation incomplète et la pression partielle ainsi mesurée l'est par défaut.

En conséquence, l'analyse de la vapeur après entraînement fournit les valeurs des pressions partielles à l'équilibre si le débit de gaz porteur reste entre deux limites fixées l'une par les phénomènes de diffusion, l'autre par la condition de saturation. L'analyse simplifiée présentée ici permet de retrouver qualitativement des résultats expérimentaux effectivement observés.

La figure 3 issue de mesures d'entraînement de rhodium par l'oxygène à 1400°C (19), présente l'influence du débit de gaz porteur sur la quantité de métal recueillie; on comparera ces courbes à celles reportées à la figure 2B, et on constate que leur allure ne diffère pas.

Nous n'avons jusqu'ici envisagé que les perturbations créées par l'existence d'un mouvement d'ensemble isotherme de la phase gazeuse. Un phénomène parasite supplémentaire perturbe les mesures si l'entraînement a lieu le long d'un gradient de température : en effet, la diffusion thermique crée une ségrégation entre des espèces gazeuses de masses atomiques différentes. Cette condition impose un profil thermique particulièrement soigné dans l'espace laboratoire du four.

II.1.2. Application de la méthode d'entraînement à la mesure des activités des constituants d'un alliage binaire

La vitesse d'évaporation et d'entraînement, qui mesure le nombre d'atomes évaporés par unité de surface et de temps, se calcule aisément à partir de la loi des gaz parfaits.

En effet, la plupart des vapeurs métalliques peuvent être assimilées à des gaz parfaits monoatomiques ; de plus, le gaz porteur G est généralement neutre et à une pression voisine de 1 atm. Dans ces conditions, il est légitime de considérer le mélange gazeux comme parfait et de confondre fugacité et pression partielle sans erreur appréciable.

Pour l'espèce X par exemple :

$$\dot{n}_X = \frac{dn_X}{dt} = \frac{dn_G}{dt} \cdot \frac{P_X}{P_G} \quad [6]$$

$\dot{n}_X$: vitesse d'évaporation de X,

dn_X : nombre d'atomes de X évaporés et entraînés,

dn_G : nombre de moles de gaz porteur utilisées,

P_X : pression partielle de X,

P_G : pression partielle de G.

L'équation [6] peut s'écrire également :

$$\dot{n}_X = \frac{P_X^0}{R \cdot T_G} \cdot \gamma_X \cdot Q_G \cdot N_X^C \quad [7]$$

N_X^C : fonction atomique de X en solution,

γ_X : coefficient d'activité de X,

Q_G : débit volumique de gaz porteur,

T_G : température de mesure de Q_G .

L'équation homologue pour l'élément Y s'obtient sans peine à partir de [7].

II.1.2.1. Interprétation classique

a) Cas général

Les équations [2], [3] et [4] [5] permettent de relier les grandeurs relatives à l'alliage et celles relatives à la vapeur :

$$\gamma_X = \frac{P_t}{N_X^C \cdot P_X^O} \cdot \frac{n_X}{n_X + n_Y + n_G} \quad [8]$$

$$\gamma_Y = \frac{P_t}{N_Y^C \cdot P_Y^O} \cdot \frac{n_Y}{n_X + n_Y + n_G} \quad [9]$$

D'une manière générale, les pressions de vapeur des métaux sont faibles même pour des températures élevées. Comme la pression totale de la cellule d'évaporation ne s'écarte que peu de la pression atmosphérique, les inégalités suivantes sont vérifiées :

$$n_X \ll n_G \quad \text{et} \quad n_Y \ll n_G$$

Les équations [8] et [9] se simplifient :

$$\gamma_X = \frac{P_t}{N_X^C \cdot P_X^O} \cdot \frac{n_X}{n_G} \cdot \left(1 - \frac{n_X + n_Y}{n_G} \right) \quad [10]$$

$$\gamma_Y = \frac{P_t}{N_Y^C \cdot P_Y^O} \cdot \frac{n_Y}{n_G} \cdot \left(1 - \frac{n_X + n_Y}{n_G} \right) \quad [11]$$

Cette interprétation des résultats expérimentaux fournit indépendamment γ_X et γ_Y . La cohérence thermodynamique d'un ensemble de mesures couvrant tout le domaine de composition est ainsi facilement vérifiée à l'aide de la relation de GIBBS-DUHEM :

$$N_X^C d\ln \gamma_X + N_Y^C d\ln \gamma_Y = 0 \quad [12]$$

b) Cas de la solution diluée

En solution diluée (en Y par exemple), il est possible d'accéder directement, sans connaissance préalable des pressions de vapeurs de X ou de Y, au paramètre d'interaction binaire de Y défini par WAGNER (20) :

$$\epsilon_Y^Y = \left[\frac{d \ln \gamma_Y}{d N_Y^C} \right]_{N_X^C \rightarrow 1} \quad [13]$$

En effet, en développant le logarithme népérien du coefficient d'activité de Y dilué dans X, en série de TAYLOR limitée au 1er ordre, on obtient :

$$\ln \gamma_Y = \ln \gamma_Y^\infty + \epsilon_Y^Y \cdot N_Y^C \quad [14]$$

γ_Y^∞ étant le coefficient d'activité de Y à dilution infinie.

Cette dernière équation combinée à la relation [9] fournit :

$$\ln \gamma_Y^\infty + \epsilon_Y^Y N_Y^C = \ln \left[\frac{P_t}{N_Y^C} \cdot \frac{n_Y}{n_X + n_Y + n_G} \right] - \ln P_Y^o \quad [15]$$

ou

$$\ln \left[\frac{n_Y}{N_Y^C (n_X + n_Y + n_G)} \right] = \epsilon_Y^Y \cdot N_Y^C + \text{constante} \quad [16]$$

Grâce à cette égalité, les mesures expérimentales en solution diluée de Y dans X permettent de calculer aisément le paramètre d'interaction binaire ϵ_Y^Y qui n'est autre que la pente de la droite exprimant la fonction :

$$\ln \left[\frac{n_Y}{N_Y^C (n_X + n_Y + n_G)} \right] = f(N_Y^C)$$

c) Cas du corps pur

Si l'alliage considéré se réduit au corps pur X par exemple, l'équation [2] nous permet de calculer sa pression de vapeur saturante P_X^0 par :

$$P_X^0 = \frac{n_X}{n_X + n_G} \cdot P_t \approx \frac{n_X}{n_G} \cdot \left(1 - \frac{n_X}{n_G}\right) \cdot P_t \quad [17]$$

Le même appareillage peut donc servir pour l'étude du corps pur comme de l'alliage, ce qui contribue à la cohérence des résultats.

d) Cas d'un alliage dont les constituants présentent des volatilités très différentes

Nous supposons ici que la pression de vapeur du constituant Y pur est importante en comparaison de celle de X pur. La vapeur est alors beaucoup plus riche en élément volatil Y que l'alliage X-Y avec lequel elle est en équilibre. En effet on conçoit aisément que, dans l'équation homologue de [7] exprimant la vitesse d'évaporation de Y sous atmosphère inerte, le facteur P_Y^0 présente des écarts plus importants que γ_Y d'un système à l'autre; c'est donc essentiellement lui qui, pour des alliages pas trop éloignés de l'idéalité, détermine la quantité de matière évaporée. Ainsi, par exemple, pour le système Fe-Mn à 1600°C, que nous envisagerons plus loin, pour une teneur en manganèse de la solution de l'ordre de 20 %, la vapeur contient plus de 99 % de manganèse (figure 4).

Dans ces conditions, la détermination de la quantité de constituant non volatil dans la vapeur devient rapidement impossible à mesure que sa teneur dans la solution s'éloigne de 100 %, et l'incertitude sur n_X est telle que l'équation [10] perd toute utilité.

L'équation [11] prend la forme simplifiée suivante :

$$\gamma_Y = \frac{P_t}{N_Y^C \cdot P_Y^0} \cdot \frac{n_Y}{n_G} \cdot \left(1 - \frac{n_Y}{n_G}\right) \quad [18]$$

Le coefficient d'activité de X s'obtient dans ce cas par intégration de la relation de GIBBS-DUHEM [12].

On notera que toutes les équations permettant le calcul des activités établies jusqu'ici contiennent explicitement les quantités n_X/n_G et n_Y/n_G . Il est donc nécessaire de vérifier que les résultats obtenus ne dépendent pas du débit de gaz porteur, conformément à la discussion du paragraphe 1.2.

II.1.2.2. Interprétation à l'aide du "coefficient d'évaporation sous atmosphère inerte"

a) Cas général

a.1. Définition du coefficient d'évaporation sous atmosphère inerte

Les équations [2] et [3] permettent de relier simplement les grandeurs relatives à la phase condensée à la composition du mélange de vapeurs X et Y en éliminant tous les paramètres relatifs au gaz porteur G.

En effet , en divisant [3] par [2] on obtient :

$$\frac{n_Y}{n_X} = \frac{P_Y}{P_X} \quad [19]$$

ou :

$$\frac{n_Y}{n_X} = \frac{\gamma_Y \cdot N_Y^C \cdot P_Y^O}{\gamma_X \cdot N_X^C \cdot P_X^O} \quad [20]$$

La quantité $\frac{n_Y}{n_X}$ représente le rapport des nombres de moles de Y et de X ayant quitté la solution étudiée ; il est égal au rapport des fractions molaires de Y et de X, dans la vapeur constituée de X, Y et G, aussi bien que dans le mélange de vapeurs métalliques X et Y :

$$\left(\frac{N_Y^V}{N_X^V} \right)$$

L'équation [20] peut s'écrire également sous la forme :

$$\left(\frac{N_Y^V}{N_X^V} \right) \cdot \left(\frac{N_X^C}{N_Y^C} \right) = \frac{\gamma_Y}{\gamma_X} \cdot \frac{P_Y^O}{P_X^O} = A_{YX} \quad [21]$$

L'équation [21] permet de relier les compositions des deux phases en présence lors de l'évaporation sous gaz inerte d'un alliage X - Y, à l'aide d'un coefficient A_{YX} qui, tout en étant fonction des grandeurs thermodynamiques, permet de reconnaître aisément lequel des deux constituants, à partir de la solution considérée, est le plus volatil.

Dans la suite, ce coefficient apparaîtra sous le nom de "coefficient d'évaporation sous atmosphère inerte".

Si $A_{YX} = 1$ dans la relation [21] $N_Y^V = N_Y^C$, la composition de l'alliage X - Y demeure constante avec le temps car elle est identique à celle de la vapeur qui s'en échappe. Ceci n'est pratiquement jamais le cas. Si $A_{YX} > 1$, la vapeur est plus riche en Y que la solution et celle-ci s'appauvrit en Y ; si $A_{YX} < 1$, la vapeur est plus riche en X que la solution et celle-ci s'appauvrit en X.

Le coefficient A_{YX} permet donc de déterminer rapidement la volatilité relative des constituants à partir de la solution considérée. Il est en outre une fonction des grandeurs thermodynamiques caractéristiques de la solution et de ses constituants.

Si nous appelons C le pourcentage en poids de l'élément Y dans l'alliage et v le pourcentage en poids de ce même élément dans la vapeur, il vient après quelques transformations de la relation [21] :

$$A_{YX} = \frac{v}{100 - v} \cdot \frac{100 - C}{C} \quad [22]$$

Ainsi, le coefficient d'évaporation sous atmosphère inerte A_{YX} peut être obtenu très simplement, sans qu'il soit nécessaire de passer par le calcul des fractions molaires, à partir de la composition de la phase condensée et de celle de la vapeur en équilibre avec elle.

Remarque :

Dans un travail qui avait pour objet l'étude de la distillation sous vide des oligoéléments contenus dans les alliages ferreux, OLETTE (21) a montré que, dans le cas d'un alliage binaire, les pourcentages en poids x et y des constituants X et Y évaporés du bain étaient liés par la relation :

$$y = 100 - 100 \cdot \left(1 - \frac{x}{100} \right)^{q_{YX}} \quad [23]$$

q_{YX} étant un "coefficient de distillation" de la forme * :

$$q_{YX} = \frac{\gamma_Y}{\gamma_X} \cdot \frac{P_Y^0}{P_X^0} \cdot \sqrt{\frac{M_X}{M_Y}} \quad [24]$$

où M_X et M_Y sont les masses atomiques de X et de Y.

La composition de la solution métallique binaire et celle de la vapeur qui s'en échappe sous vide sont liées par une relation que l'on comparera à l'équation [21] :

$$\left(\frac{N_Y^V}{N_X^V} \right) \cdot \left(\frac{N_X^C}{N_Y^C} \right) = q_{YX} = \frac{\gamma_Y}{\gamma_X} \cdot \frac{P_Y^0}{P_X^0} \cdot \sqrt{\frac{M_X}{M_Y}} \quad [25]$$

On constate que les coefficients A_{YX} et q_{YX} ne diffèrent l'un de l'autre que par un facteur constant qui ne dépend que des constituants purs de l'alliage considéré par leur masse atomique.

La vapeur recueillie après évaporation sous vide d'une solution métallique binaire X - Y est plus riche en constituant le plus léger que la vapeur entraînée par un gaz inerte à partir de la même solution.

a.2. Calcul des activités des constituants à partir du coefficient A_{YX}

Nous allons montrer que si le coefficient d'évaporation sous atmosphère inerte A_{YX} , calculé à partir de la composition de la solution et de celle de la vapeur par la relation [22] est connu dans un domaine de composition commençant à $N_Y^C = 0$, il est possible d'en déduire les activités des constituants X et Y dans ce domaine, et ceci indépendamment des pressions de vapeur des éléments purs.

* Dans le texte original de OLETTE, ce coefficient est désigné par α_{YX} . Nous avons préféré la notation q_{YX} pour éviter toute confusion avec le coefficient quadratique de DARKEN qui apparaîtra ultérieurement.

Considérons l'équation de GIBBS-DUHEM :

$$N_X^C \cdot d \ln \gamma_X + N_Y^C \cdot d \ln \gamma_Y = 0 \quad [12]$$

Retranchons à chaque membre la quantité $N_Y^C \cdot d \ln \gamma_X$; il vient, compte tenu de l'égalité $N_Y^C + N_X^C = 1$:

$$d \ln \gamma_X = - N_Y^C \cdot d \ln \frac{\gamma_Y}{\gamma_X} \quad [26]$$

Or, après différentiation de l'équation [21] :

$$d \ln \left(\frac{\gamma_Y}{\gamma_X} \right) = d \ln A_{YX} - d \ln \left(\frac{P_Y^O}{P_X^O} \right) \quad [27]$$

Les pressions de vapeur P_X^O et P_Y^O , caractéristiques des corps purs X et Y, ne dépendent évidemment pas de la composition du bain et la quantité $d \ln \left(\frac{P_Y^O}{P_X^O} \right)$ est nulle.

Les équations [26] et [27] permettent alors d'écrire :

$$d \ln \gamma_X = - N_Y^C \cdot d \ln A_{YX} \quad [28]$$

Cette expression s'intègre aisément si nous remarquons que, lorsque $N_Y^C = 0$, le constituant X pur obéit à la loi de RAOULT, c'est-à-dire que $\left(\gamma_X \right)_{N_Y^C = 0}$ est égal à l'unité, et l'intégrale nulle.

L'intégration, effectuée entre les bornes $N_Y^C = 0$ et $N_Y^C = N_Y^C$, conduit à l'égalité finale :

$$\ln \gamma_X = - \int_{N_Y^C = 0}^{N_Y^C = N_Y^C} N_Y^C \cdot d(\ln A_{YX}) \quad [29]$$

Le tracé de la courbe représentant $\ln A_{YX}$, en fonction de N_Y^C , permet de calculer le coefficient d'activité du constituant X dans le domaine ($N_Y^C = 0$, $N_Y^C = N_Y^C$) pour lequel A_{YX} a été déterminé expérimentalement. Le coefficient d'activité du constituant Y se déduit immédiatement de celui de X par intégration, selon une méthode appropriée, de la relation de GIBBS-DUHEM [12].

Notons que le raisonnement précédent, qui permet de calculer les coefficients d'activité des constituants d'une solution à partir de la seule connaissance de sa composition et de celle de la vapeur qui la surmonte, n'est pas limité au cas d'une méthode expérimentale faisant appel à l'entraînement.

Chaque fois que les mesures expérimentales effectuées permettent de lier les compositions de l'alliage et de la vapeur par un coefficient ne dépendant des propriétés thermodynamiques de la solution que par le rapport des coefficients d'activité (ou des activités), cette procédure s'applique avec succès.

Il en est ainsi par exemple pour trois techniques bien connues de mesures d'activités : l'évaporation sous vide de LANGMUIR, l'effusion de KNUDSEN simple et l'effusion de KNUDSEN associée à la spectrométrie de masse.

Dans les deux premiers cas, une démarche identique à la nôtre a été proposée par ONILLON (22) qui déterminait les activités des éléments d'alliages à partir de mesures du coefficient de distillation défini par la relation [24] ; toutefois, son calcul semble exiger la connaissance des pressions de vapeur des corps purs, alors qu'il n'en est rien.

Dans un travail traitant de la possibilité de déterminer les activités à l'aide d'une cellule de KNUDSEN associée à un spectromètre de masse, BELTON et FRUEHAN (23) ont montré les avantages de la mesure

du rapport des intensités ioniques des espèces d'un binaire. Cette grandeur est en effet liée aux activités par une relation semblable à l'équation [20] :

$$\frac{I_Y^+}{I_X^+} = K \cdot \frac{a_Y}{a_X} = K \cdot \frac{\gamma_Y \cdot N_Y^C \cdot P_Y^o}{\gamma_X \cdot N_X^C \cdot P_X^o}, K \text{ étant une constante.} \quad [30]$$

Si nous désignons par A_{YX}^S le produit $\frac{I_Y^+}{I_X^+} \cdot \frac{N_X^C}{N_Y^C}$, la relation proposée par BELTON et FRUEHAN (23) pour calculer le coefficient d'activité de X s'apparente à l'équation [29] :

$$\ln \gamma_X = - \int_{N_Y^C = 0}^{N_Y^C = N_Y^C} \frac{N_Y^C}{A_{YX}^S} \cdot d (\ln A_{YX}^S) \quad [31]$$

Dans ce cas également, la connaissance des pressions de vapeur des constituants n'est pas nécessaire au calcul des activités.

Ces quelques exemples mettent en évidence l'intérêt et la signification thermodynamique du rapport des coefficients d'activités des constituants d'une solution ; c'est la grandeur effectivement mesurable d'un grand nombre de méthodes expérimentales, et sa variation dans tout le domaine de composition suffit seule à calculer les activités de chaque constituant.

De plus, la cohérence thermodynamique d'un ensemble de données couvrant tout l'intervalle de composition se voit vérifiée simplement par application de l'égalité :

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_Y}{\gamma_X} \cdot d N_Y^C = 0 \quad [19]$$

Enfin, cette dernière équation permet, d'une manière aisée, d'estimer, dans certains cas favorables, les activités dans le domaine du solvant à partir de leur connaissance dans le domaine du soluté uniquement (24).

b) Cas de la solution diluée en Y

Dans une étude, dont nous rappelons les principaux résultats en Annexe C, DARKEN (25) a montré que, si très peu de solutions métalliques binaires obéissent aux lois de la régularité sur l'ensemble du domaine de composition, par contre un comportement de type régulier est souvent observé dans chacune des deux régions terminales de l'intervalle de composition. Le raccordement entre ces régions extrêmes, d'étendue quelquefois très importante, variable selon les systèmes, s'opère par une zone médiane où les grandeurs envisagées ne varient pas de façon simple avec la composition.

A partir de ces considérations, DARKEN développe un formalisme à un seul paramètre, le coefficient quadratique α_{XY} , en écrivant, pour une région terminale (par exemple en solution diluée en Y), les équations suivantes :

$$\text{si pour le solvant X} \quad : \quad \log \gamma_X^* = \alpha_{XY} \cdot N_Y^C \quad [32]$$

$$\text{alors, pour le soluté Y} \quad : \quad \log \gamma_Y^* = \log \gamma_Y^\infty + \alpha_{XY} \cdot (N_X^C - 1) \quad [33]$$

Cette théorie présente l'intérêt certain de fournir une représentation particulièrement simple du premier degré du logarithme du rapport des coefficients d'activité ; en effet, la soustraction membre à membre des équations précédentes nous permet d'écrire :

$$\log \frac{\gamma_Y}{\gamma_X} = \log \gamma_Y^\infty - 2 \alpha_{XY} \cdot N_Y^C \quad [34]$$

Ce formalisme s'adapte bien à l'interprétation des résultats d'expériences donnant une mesure du rapport des coefficients d'activité des constituants. En particulier, dans le cas de l'évaporation et entraînement par un gaz inerte, les équations [21] et [34] permettent d'écrire :

$$\log A_{YX} = - 2 \alpha_{XY} \cdot N_Y^C + \log A_{YX}^\infty \quad [35]$$

* On notera que ces équations font intervenir ici le logarithme décimal du coefficient d'activité.

A_{YX}^{∞} étant une constante, indépendante de la composition de la solution, et définie par l'équation :

$$\log A_{YX}^{\infty} = \log \gamma_Y^{\infty} + \log \frac{P_Y^o}{P_X^o} \quad [36]$$

Grâce à l'équation [35], la connaissance, à température constante, de la variation du coefficient A_{YX} avec la fraction molaire N_Y^C du soluté Y dans le domaine des solutions diluées, permet d'accéder au coefficient quadratique α_{XY} qui n'est autre que la pente de la droite exprimant la fonction :

$$\log A_{YX} = f(N_Y^C)$$

Cette détermination n'est pas tributaire d'une mesure préalable des pressions de vapeur des constituants.

Dans son domaine de validité, l'équation [32] permet ensuite de calculer l'activité du solvant.

Quant à l'activité du soluté Y, elle n'est accessible que si l'on dispose soit de la valeur de γ_Y^{∞} , soit de celle du rapport $\frac{P_Y^o}{P_X^o}$.

Remarque :

Le formalisme quadratique de DARKEN vise à donner une représentation simple des solutions diluées, tout comme celui de WAGNER. Les deux interprétations procèdent du même principe qui est de donner un développement en série de TAYLOR du logarithme du coefficient d'activité. Toutefois, DARKEN propose un développement du 2^{ème} ordre alors que WAGNER néglige les termes de degré supérieur à 1.

Dans ces conditions, le formalisme de WAGNER limité au premier ordre se trouve inclus dans celui de DARKEN, et leurs paramètres respectifs vérifient l'égalité :

$$\epsilon_Y^Y = - 2 \cdot 2,303 \cdot \alpha_{XY} \quad [37]$$

Notons enfin que cette équation est à utiliser avec précaution car les domaines de validité des coefficients précédents ne sont pas identiques. En effet, ϵ_Y^Y , défini comme une limite (équation [13]), n'a de signification que dans un domaine de composition restreint. Il est donc calculable facilement à partir de α_{XY} par [37], mais le calcul inverse n'est pas nécessairement exact.

c) Cas d'un alliage dont les constituants présentent des volatilités très différentes

Il a été vu plus haut (II.1.2.1.d) que, dans ces conditions, la phase vapeur est beaucoup plus riche en élément volatil que l'alliage soumis à l'évaporation.

La détermination de la quantité évaporée de l'autre constituant devient alors de plus en plus délicate et imprécise dès que l'on s'éloigne des solutions diluées en constituant volatil. Les équations [21] et [22] perdent alors toute utilité, et cette méthode d'interprétation est à rejeter.

II.1.3. Problèmes particuliers liés à la nature des systèmes étudiés : Fe-Mn et Fe-Mn-Si

L'application des méthodes d'investigation précédentes à la mesure des activités dans les systèmes Fe-Mn aussi bien que Fe-Mn-Si nécessite quelques précautions expérimentales particulières dues essentiellement à la volatilité importante du manganèse par rapport à celle du fer et à sa réactivité considérable avec l'oxygène à la température considérée.

L'affinité importante de l'oxygène pour le manganèse fait de ce dernier un getter efficace et favorise la formation, à la surface de l'alliage, d'une couche d'oxydes qui perturbe totalement l'évaporation, même à partir de teneurs très faibles en élément tensioactif. Ce phénomène impose au gaz porteur utilisé d'être légèrement réducteur vis-à-vis de l'alliage, ce qui n'est possible qu'au prix d'une purification poussée.

De plus, la pression de vapeur du manganèse liquide pur à 1873 K est plus de 600 fois plus forte que celle du fer dans les mêmes conditions. C'est pourquoi la vapeur en équilibre avec un alliage Fe-Mn donné est notablement plus riche en élément volatil que le bain. Si, comme dans chacune des méthodes expérimentales décrites précédemment, on procède à l'extraction de la vapeur hors du système aux fins d'analyse chimique, la solution étudiée s'appauvrit en manganèse, à la fois dans le temps et dans l'espace. En effet, d'une part tout au long de l'évaporation, la teneur moyenne du bain en constituant volatil diminue ; d'autre part, à un instant donné, il existe dans l'alliage un gradient de concentration du même constituant, dû à la compétition de deux phénomènes opérant en série : l'évaporation proprement dite et l'approvisionnement, par diffusion, de la surface soumise à l'évaporation. L'importance de cette perturbation due à l'appauvrissement du bain, dans son ensemble comme en surface, dépend de la durée de l'évaporation et de sa vitesse, donc du débit de gaz porteur.

Les problèmes évoqués plus haut font l'objet d'un examen plus détaillé qui conduira à fixer des conditions opératoires précises permettant d'en minimiser les effets perturbateurs.

II.1.3.1. Problèmes liés au caractère réducteur du manganèse

Le manganèse pur est un élément notablement plus oxydable que le fer ; ainsi, à 1873 K, la pression partielle d'oxygène en équilibre avec du manganèse liquide pur se situe vers 10^{-13} atm, alors que pour le fer elle n'atteint que $10^{-8,5}$ atm.

L'oxygène, élément tensioactif, perturbe les phénomènes d'évaporation en formant, à la surface du métal, une couche adsorbée monomoléculaire offrant une importante résistance au transfert de matière, même pour des teneurs très faibles. Une interprétation de ce type a été proposée par KOZAKEVITCH et URBAIN (26) pour expliquer l'influence de l'oxygène sur la vitesse de dissolution de l'azote dans le fer liquide. D'après ces auteurs, l'effet de freinage très important des phénomènes de transfert entre la phase condensée et la phase gazeuse serait dû à la présence, dans la couche superficielle de l'interface, des ions O^{--} et Mn^{+} occupant tous les sites disponibles, Mn^{+} étant l'ion correspondant au métal envisagé.

Ce phénomène est particulièrement gênant dans le cas de l'évaporation où précisément on cherche à obtenir des informations sur la phase condensée à partir de l'étude de la vapeur en équilibre, car en fait, la vapeur est caractéristique de la surface du métal ; il est donc absolument primordial de s'assurer que cette dernière ne diffère pas de l'ensemble du bain.

Dans le cas de l'évaporation d'un alliage, la nature de la couche superficielle oxydée dépend en général de la composition de la solution. Ainsi, pour le système Fe-Mn, on peut prévoir la formation, par oxydation, d'une scorie $FeO-MnO$ s'enrichissant en MnO à mesure que la teneur en manganèse du bain augmente, l'oxyde de manganèse pratiquement seul étant obtenu à partir de 20 % Mn dissous (tableau ci-dessous). Dans ces conditions, l'oxydation provoque, de pair avec une diminution de la vitesse d'évaporation, une accentuation de l'augmentation de la quantité de manganèse présent dans la vapeur (sous forme de MnO) avec sa teneur dans le bain.

Toutefois, ce phénomène, observable par exemple par analyse du condensat déposé par le gaz d'entraînement, se révèle en fait plus modeste que ce qu'on pourrait attendre après le calcul de la composition de la phase d'oxydes : en effet, il faut prendre en considération également le fait que les pressions de vapeur du fer pur et du manganèse pur se trouvent dans un rapport de 1 à 650 alors que celles des oxydes sont sensiblement égales à 1873 K. Ainsi, par exemple, une solution à 0,1 % Mn produit un condensat tel que $Mn/Fe \approx 0,7$; ce même alliage, recouvert d'une couche d'oxydes, conduit à un rapport Mn/Fe voisin de 0,4. Par contre, une solution à 10 % Mn fournit des rapports Mn/Fe respectivement de 72 et 90. On constate donc que l'oxydation superficielle de l'alliage étudié rend impossible toute interprétation d'expériences d'évaporation, que l'on mette en oeuvre un dépouillement des résultats par analyse de la composition de la vapeur ou par mesure de quantité de matière évaporée.

L'oxydation du bain peut être évitée par une purification soignée du gaz porteur : le tableau suivant présente les pressions partielles d'oxygène, dans la phase gazeuse, qu'il convient de ne pas dépasser si l'on veut assurer la propreté de la surface libre de l'alliage. Comme la teneur en oxygène du gaz résulte de l'équilibre $H_2 - H_2O$, nous avons calculé également les rapports des pressions partielles de H_2 et de H_2O .

EQUILIBRE Fe-Mn-O à 1873 K

Alliage			Scorie		Gaz en équilibre	
% Mn	<u>O</u> (ppm)	<u>a_O</u>	% MnO	% FeO	P _{O₂} (atm)	H ₂ /H ₂ O
0,01	2200	0,2200	5	95	$2,8 \cdot 10^{-8}$	1,2
0,1	1620	0,1620	29	71	$1,6 \cdot 10^{-8}$	1,7
0,5	530	0,0530	77	23	$1,7 \cdot 10^{-9}$	5,2
1,0	300	0,0300	87	13	$5,3 \cdot 10^{-10}$	9,1
5,0	80	0,0080	97	3	$3,8 \cdot 10^{-11}$	34
10	40	0,0040	99	1	$9,5 \cdot 10^{-12}$	69
50	8	0,0008	~100	~ 0	$3,8 \cdot 10^{-13}$	340
100	4	0,0004	100	0	$9,5 \cdot 10^{-14}$	690

Les données nécessaires aux calculs sont issues de la compilation de JACQUEMOT - GATELLIER - OLETTE (27).

Les systèmes Fe-Mn et FeO-MnO sont considérés ici comme idéaux.

La purification du gaz porteur peut être assurée de manière efficace par sa mise en équilibre avec un métal très oxydable par rapport à Mn, à une température telle que la cinétique reste très rapide. Un moyen simple de remplir cette dernière condition consiste à procéder à la purification par une réaction en phase vapeur, ce qui impose le choix d'un métal très volatil.

Le magnésium, au voisinage de son point de fusion ($T_f = 923 \text{ K}$), répond bien aux exigences formulées plus haut ; en effet, sa pression de vapeur approche 10^{-2} atm à 973 K et son équilibre avec un mélange gazeux $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ conduit, à cette même température, à une pression partielle d'oxygène voisine de 10^{-50} atm correspondant à un rapport $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ de 10^{16} . On peut remarquer que ces valeurs d'équilibre ne possèdent qu'une signification toute théorique, car un seul atome d'oxygène présent dans un volume de gaz correspondant au volume molaire à la température considérée (973 K) sous 1 atm occasionnerait une pression partielle d'oxygène de l'ordre de 10^{-23} atm .

On pourrait penser, au vu du tableau précédent, qu'une purification aussi efficace pourrait être assurée par d'autres métaux moins réactifs que le magnésium ; il n'en est rien, car l'équilibre considéré dans ce tableau correspond à une température de 1873 K . A titre indicatif, les valeurs du rapport $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ à l'équilibre avec le manganèse pur varient de la manière suivante avec la température :

$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ à l'équilibre	10^8	10^6	10^5	$2 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^3$	10^3	$0,8 \cdot 10^3$
T (K)	800	1000	1200	1400	1600	1800	1873

Seule une purification très poussée du gaz porteur peut donc éviter l'oxydation de l'alliage étudié pendant la période de montée en température du four. Ce phénomène d'importance difficilement chiffrable ne peut être atténué qu'au prix de précautions opératoires que nous détaillerons ultérieurement.

II.1.3.2. Problèmes liés à la volatilité importante du manganèse

a) Equilibre phase vapeur - phase condensée

La connaissance du coefficient d'évaporation sous atmosphère inerte A_{YX} permet de calculer la teneur en Y de la vapeur (v) à partir de celle de l'alliage (c), par l'équation suivante issue de [22]

$$v = \frac{100}{1 + \frac{100 - c}{A_{YX} \cdot c}} \quad [38]$$

Nous supposerons ici que la solution est idéale, c'est-à-dire que A_{YX} ne varie pas avec la composition.

Dans ces conditions, en désignant le fer par X et le manganèse par Y, nous pouvons établir la courbe d'équilibre liquide-vapeur à 1873 K, à partir des valeurs de pression de vapeur tabulées par HULTGREN et al. (5) :

$$P_{Mn}^0 = 5,243 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

$$P_{Fe}^0 = 8,014 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$$

$$A_{MnFe} = 654,2 \quad \text{avec} \quad \gamma_{Mn} = \gamma_{Fe} = 1.$$

La courbe présentée à la figure 4 répond à l'équation [38] dans laquelle sont reportées les valeurs numériques précédentes. On constate que la vapeur est beaucoup plus riche en manganèse, élément volatil, que l'alliage puisque, par exemple, deux solutions l'une à 1 % Mn, l'autre à 10 % Mn, laissent échapper des vapeurs titrant respectivement 87 % Mn et 99 % Mn. A titre indicatif, on a représenté également la droite relative à l'équilibre liquide-vapeur d'un alliage dont le coefficient d'évaporation serait égal à l'unité. On remarquera qu'une déviation positive à l'idéalité

du système Fe-Mn tendrait encore à augmenter l'écart entre les teneurs en manganèse dans le bain et dans la vapeur.

Ainsi donc, il apparaît que l'analyse du condensat déposé par le gaz d'entraînement saturé devient très difficile pour des teneurs en manganèse du bain supérieures à 10 % puisqu'il s'agit alors d'y déceler des traces de fer. Dans ces conditions, l'interprétation des résultats expérimentaux à l'aide du coefficient d'évaporation sous atmosphère inerte, décrite au paragraphe II.1.2.2., ne permet pas d'étudier l'ensemble du système binaire.

b) Evolution de la composition d'ensemble de l'alliage

Au paragraphe précédent, nous avons établi que pendant l'évaporation, la vapeur formée s'enrichit en manganèse aux dépens de la solution. Les deux méthodes d'exploitation des données expérimentales que nous avons proposées précédemment demandent une détermination analytique de la masse évaporée de l'un des éléments ou des deux. Cette opération définit des quantités minimales de matière en dessous desquelles il est difficile de descendre sans affecter gravement la précision de l'analyse ; il nous a semblé raisonnable, dans nos conditions, d'estimer cette limite voisine de 10 mg.

L'appauvrissement du bain en élément volatil apparaît donc ainsi inévitable dans la mesure où la quantité de matière évaporée n'est plus négligeable devant celle initialement présente dans l'alliage. Un calcul très simple permet d'évaluer l'ampleur de ce phénomène en solution diluée en manganèse. Dans ce cas, en effet, la quantité de solvant reste pratiquement constante pendant l'expérience.

Au début de l'évaporation, la fraction atomique de Mn a pour expression :

$$N_{Mn}^i = \frac{n_{Mn}^i}{n^i} \quad [39]$$

avec n_{Mn}^i : nombre d'atomes de Mn en solution initialement
 n^i : nombre total d'atomes en solution initialement.

En fin d'évaporation, le nombre d'atomes de fer en solution n'a pratiquement pas varié ; par contre, le nombre d'atomes de manganèse est diminué de Δn_{Mn} , ce terme représentant la quantité évaporée.

La fraction atomique finale de manganèse a pour expression :

$$N_{Mn}^f = \frac{n_{Mn}^i - \Delta n_{Mn}}{n^i - \Delta n_{Mn}} \quad [40]$$

Le facteur d'appauvrissement relatif de la solution ρ a pour expression :

$$\rho = \frac{N_{Mn}^i - N_{Mn}^f}{N_{Mn}^i} = \frac{\Delta n_{Mn} (1 - N_{Mn}^i)}{(n^i - \Delta n_{Mn}) \cdot N_{Mn}^i} \quad [41]$$

En fait, l'inégalité $n^i \gg \Delta n_{Mn}$ est toujours vérifiée, d'où :

$$\rho = \frac{\Delta n_{Mn}}{n^i} \cdot \frac{1 - N_{Mn}^i}{N_{Mn}^i} \quad [42]$$

On constate que l'appauvrissement est proportionnel à la quantité de manganèse évaporé.

Comme les masses atomiques du manganèse et du fer ne diffèrent que de moins de 2 %, nous pouvons exprimer le facteur ρ unités massiques :

$$\rho = \frac{\Delta m_{Mn}}{m_i} \cdot \frac{(\% Fe)^i}{(\% Mn)^i} \quad [43]$$

avec m_i : masse initiale d'alliage

Δm_{Mn} : masse de Mn évaporé

% Fe, % Mn : pourcentages massiques de fer et de manganèse, dans l'alliage.

La figure 5 présente la variation de ρ avec Δm_{Mn} pour différentes compositions de l'alliage initial, la masse totale m_i étant égale à 100 g. On constate que le facteur d'appauvrissement, qui varie linéairement avec la quantité évaporée, diminue fortement quand la teneur en manganèse du bain augmente. Le phénomène perturbateur considéré perd donc de son importance à mesure que l'on quitte le domaine des solutions diluées.

Sur la même figure, nous avons représenté également l'appauvrissement ρ en fonction de la quantité de fer évaporé, cette dernière grandeur étant calculée à partir de l'équation [21] qui, dans l'hypothèse d'idéalité que nous admettons ici, s'écrit :

$$\Delta m_{Fe} \approx \frac{\Delta m_{Mn}}{A_{Mn,Fe}} \cdot \frac{(\% Fe)}{(\% Mn)} \quad [44]$$

Présenté ainsi, l'appauvrissement ρ ne varie pratiquement pas avec la teneur initiale du bain, dans le domaine des solutions diluées. Dans le cas où la méthode de dépouillement des essais nécessite la détermination de la composition de la phase vapeur donc de la masse de fer recueilli, cette dernière courbe ne nous permet pas d'espérer une variation de teneur en manganèse de la solution inférieure à 7 %, imposée par la quantité minimale de fer nécessaire à l'analyse chimique que nous nous sommes fixés.

Cet appauvrissement minimal diminue évidemment à mesure que la quantité initiale de manganèse en solution augmente, c'est-à-dire que la teneur en manganèse ou la masse totale d'alliage augmente.

L'évolution de la composition du bain prévue par les calculs précédents ne pouvant être négligée, il apparaît nécessaire d'en étudier les conséquences sur les grandeurs thermodynamiques déterminées par les méthodes proposées précédemment. En effet, ces dernières permettent de calculer des quantités relatives à l'équilibre liquide-vapeur à partir des masses évaporées et recueillies pendant un temps fini non nul ; mais, la composition d'ensemble du bain ayant simultanément évolué, ces quantités peuvent être affectées, a priori, à chacun des alliages intermédiaires de teneur en manganèse comprise entre les valeurs initiale et finale.

S'il est d'usage courant d'admettre que la grandeur ainsi mesurée représente les propriétés thermodynamiques de la solution dont la composition se calcule par la moyenne arithmétique des compositions extrêmes, il semble cependant nécessaire d'estimer l'erreur engendrée par cette hypothèse.

Un calcul, dont le détail figure en Annexe D, permet de conclure que même pour un appauvrissement global relatif du bain atteignant 50 % - valeur très importante, jamais relevée dans nos conditions expérimentales -, l'erreur finale sur la détermination du coefficient d'activité n'excède pas 1,5 %. Il apparaît donc entièrement justifié d'attribuer la valeur de la grandeur thermodynamique calculée à la solution dont la composition répond à la moyenne arithmétique des compositions initiale et finale ; de plus, nous possédons une borne supérieure de l'erreur engendrée par cette approximation. Dans ces conditions, il nous paraît beaucoup plus justifié de s'attacher à une détermination précise de la teneur du bain en chacun des constituants, plutôt que de tenter de minimiser l'appauvrissement en élément volatil.

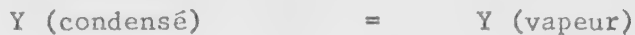
Cette conclusion nous a conduits à prévoir, dans notre montage expérimental, un système permettant d'effectuer - à chaud - des prélèvements d'alliage liquide pendant la durée de l'évaporation, en particulier au début et à la fin de l'essai.

c) Appauvrissement de la surface de l'alliage en élément volatil

Le phénomène physico-chimique complexe généralement désigné par l'évaporation résulte en fait de la mise en série de mécanismes élémentaires opérant à l'échelle microscopique ; un atome Y donné, entre son état initial de constituant d'une solution condensée et son état final d'espèce gazeuse, passe par deux types d'étapes intermédiaires :

c.1 - transport par diffusion en phase condensée depuis le sein de l'alliage jusqu'à l'interface .

c.2 - réaction chimique proprement dite selon l'équation :



Chacun de ces deux processus possède une vitesse propre - c'est-à-dire la vitesse qu'il aurait s'il agissait seul - et la vitesse globale de l'évaporation dépend de celles des mécanismes individuels mis en jeu.

On conçoit aisément que la réaction de changement d'état en surface n'est possible que si cette dernière est suffisamment approvisionnée en espèce volatile. Dans le cas contraire, il existe un gradient de concentration dans l'alliage et la vitesse globale du processus dépend également de la cinétique de la diffusion.

Le problème en lui-même pourrait ne pas être très grave s'il était possible facilement de déterminer la composition de l'alliage en surface ; en effet, la vapeur condensée et analysée répond à la concentration régnant à l'endroit de la vaporisation, c'est-à-dire en surface ; toute la difficulté résulte du fait qu'il s'agit de recueillir des informations concernant la masse de l'alliage à partir de mesures effectuées sur la vapeur, caractéristique - elle - de la surface.

Quelques considérations simples de cinétique, dont le détail figure en Annexe E, nous ont permis d'évaluer l'ampleur du phénomène d'appauvrissement de surface en élément volatil. Nous rappellerons ici les grandes lignes du raisonnement. Supposons que dans la solution idéale X-Y, seul le constituant Y s'évapore notablement ; nous nous proposons de résoudre les équations de la diffusion de FICK pour déterminer le profil de concentration de Y au sein de l'alliage, dans le cas particulier où le flux de matière arrivant par diffusion à la surface libre est égal au flux d'évaporation calculable à partir de la concentration en surface.

De nos calculs effectués pour un débit moyen de gaz d'entraînement de $1 \text{ cm}^3/\text{s}$ (à température ambiante sous 1 atm), il ressort que l'appauvrissement de surface en élément volatil ne perturbe de manière dramatique l'évaporation du manganèse que pour des durées supérieures à une vingtaine d'heures. Les profils de concentration (figure 2E) permettent de montrer qu'à partir de 10^4 s , même le fond de l'alliage est intéressé par le gradient ; on peut alors calculer une composition moyenne de l'alliage qui diffère de la composition initiale C^i à partir de durées de l'ordre de 1 h, en restant toutefois toujours supérieure à $0,9 C^i$ pour des temps inférieurs ou égaux à 10^5 s (figure 3E).

Une manière plus réaliste de décrire ce phénomène consiste à rapporter la concentration en surface à la concentration moyenne, car c'est bien cette dernière qui s'obtient par analyse du bain. Dans ces conditions, la situation devient beaucoup plus favorable, car on peut montrer que le rapport de la concentration de surface à la concentration moyenne tend, pour des durées croissantes, vers une limite finie, voisine de 0,97 dans notre cas (figure 4E). Cette valeur nous semble raisonnable, eu égard au fait que le calcul nous place dans une situation assez défavorable ; en effet, nous avons supposé un alliage parfaitement calme, alors qu'en réalité il est animé de mouvements de convection et, surtout, l'impact du jet gazeux issu d'un tube s'ouvrant à 1 mm de la surface y crée des remous favorables à l'homogénéisation des concentrations.

Nous pensons pouvoir conclure que l'appauvrissement de surface, s'il ne doit en aucun cas être considéré comme négligeable a priori, ne semble pas susceptible de perturber nos résultats expérimentaux.

d) Etude de la condensation de la vapeur saturée

L'exploitation des résultats expérimentaux repose sur les propriétés de la vapeur métallique entraînée par le gaz porteur. Il apparaît donc nécessaire d'étudier la condensation des espèces volatiles évaporées. Celle-ci se produit le long du gradient thermique du four dans un tube d'alumine frittée débouchant dans l'espace d'évaporation. Le problème posé est de connaître la répartition et la nature des espèces qui se condensent en fonction de la distance à la zone chaude. On peut s'attendre a priori à une distillation des deux éléments en raison de leurs volatilités différentes ; un calcul, présenté en Annexe F, assorti d'hypothèses simplificatrices, permet de préciser ce phénomène. Nous supposons que tout au long de son trajet, la vapeur métallique passe par une infinité d'états d'équilibre avec sa phase condensée, chacun d'eux étant fixé uniquement par la température. C'est dire que nous négligeons totalement l'influence du mouvement d'ensemble du gaz. De plus, le système Fe-Mn à l'état condensé est assimilé à une solution idéale.

Il devient possible, dans ces conditions, de déterminer, pour chaque espèce, un profil de condensation soit en fonction de la température, soit en fonction de la distance à la zone chaude.

On constate (figure 1F) que, pour des teneurs en manganèse des alliages initiaux considérés allant de 1 % à 90 %, les deux éléments présentent un comportement totalement différent. Si le fer commence à se déposer dès le plus faible abaissement de température, il n'en est rien pour le manganèse dont la condensation ne débute que pour des températures inférieures à 1500°C. Ce phénomène de distillation des deux constituants apparaît de manière plus éloquente encore sur la figure 2F: en effet, pour le fer, la courbe représentant, en fonction de la température, la quantité de matière condensée pour un abaissement de 1 K est monotone, alors que pour le manganèse elle passe par un maximum accentué après une période de latence d'une centaine de degrés. C'est-à-dire que la plus grande partie du fer tend à se déposer très près de la zone chaude, au tout début du gradient thermique. Ce résultat suggère la possibilité de condensation parasite importante sur les parois du creuset, au niveau de l'arrivée du tube condenseur, si cette partie de l'appareillage présente une température légèrement inférieure à celle de l'alliage évaporé ; c'est pourquoi nous avons assigné au profil thermique un maximum de quelques degrés en ce point, de manière à éviter toute condensation de fer en dehors du tube prévu à cet effet.

La figure 3F présente les résultats précédents en termes de composition du dépôt ; on peut prévoir que tout le fer sera recueilli comme constituant d'un alliage Fe-Mn dont la teneur en manganèse augmente rapidement quand la température diminue ; ce dernier élément, par contre, se présentera pour sa plus grande partie sous forme de corps pur, puisque le maximum de la courbe $\dot{n}_{Mn}(T)$ correspond à une zone de température où la teneur instantanée en manganèse du dépôt vaut sensiblement 1. L'influence de la composition de la vapeur initiale apparaît à la figure 4F qui présente les courbes $\dot{n}_{Mn}(T)$ pour 6 alliages évaporés différents. Le dépôt de manganèse se place à température d'autant plus élevée, avec un maximum d'autant plus accentué, que la vapeur initiale en est riche ; la condensation d'une vapeur pure de ce seul élément conduit à une courbe $\dot{n}_{Mn}(T)$ du même type que celles relatives au fer.

La comparaison avec la réalité des résultats de nos calculs n'est pas possible à partir des figures précédentes car, en pratique, on n'observe pas la variation des grandeurs définies plus haut avec la température, mais avec la distance ; connaissant le profil thermique du four, c'est-à-dire la relation pas nécessairement linéaire entre la température T et l'abscisse x à partir de la zone chaude, nous pouvons effectuer la transformation et nous obtenons ainsi la figure 5F. La seule différence notable engendrée par ce changement de variable apparaît pour le fer ; en effet, la quantité de matière déposée par unité de longueur (q_{Fe}) passe par un maximum très étalé en fonction de l'abscisse x , ce qui correspond bien à nos observations. De plus, le maximum de la courbe $q_{Mn}(x)$ apparaît très aigu et bien localisé. Cette physionomie générale de la condensation a pu être observée expérimentalement lors de nos essais ; en particulier, le début du dépôt de manganèse se caractérise par une interface très nette, en accord avec l'allure de la courbe $q_{Mn}(x)$.

II.2. CONDITIONS OPERATOIRES

Les études préliminaires dont les résultats ont fait l'objet du paragraphe précédent (II.1.3.) permettent de dégager les lignes générales de la technique expérimentale à mettre en oeuvre. Le dénombrement des grandeurs à mesurer impose les moyens matériels nécessaires dont l'utilisation pratique fixe les caractéristiques générales des essais.

II.2.1. Définition de la technique expérimentale

A la lumière des considérations précédentes, il nous est apparu souhaitable, pour étudier le système Fe-Mn selon les deux approches définies plus haut, d'opérer à l'aide de deux techniques expérimentales légèrement différentes.

En effet, l'appauvrissement du bain en manganèse, qui devient un phénomène gênant pour l'étude par analyse de la vapeur des solutions très pauvres en élément volatil, ne peut être atténué que par augmentation de la masse totale d'alliage mise en jeu ; de plus, une connaissance précise de l'évolution de la composition du bain pendant l'évaporation, par exemple par prélèvement d'alliage liquide, semble particulièrement utile. Ces deux exigences ne peuvent s'accommoder facilement que d'un montage expérimental vertical, l'entrée et la sortie du gaz d'entraînement s'effectuant par le haut.

Par contre, les solutions non diluées en manganèse, qui ne sont plus susceptibles d'être étudiées par analyse de la vapeur car la teneur en fer y devient trop faible, ne nécessitent pas l'utilisation de quantités importantes d'alliage, puisque l'appauvrissement du bain en élément volatil voit son importance notablement diminuée dans ce domaine de concentration. Un montage expérimental horizontal semble bien adapté à ce cas, surtout dans la mesure où il permet une récupération plus aisée de toute la vapeur entraînée puisque l'entrée et la sortie du gaz porteur peuvent se faire de part et d'autre de la zone chaude.

Nous avons donc étudié les solutions diluées en interprétant, à l'aide de deux méthodes à notre disposition, des essais effectués dans un four vertical ; quant aux expériences relatives aux solutions non diluées, elles ont pris place dans un four de conception identique au précédent, mais placé horizontalement.

II.2.2. Grandeurs physiques à mesurer

L'équation finale (équation [18]) de la méthode classique de mesure de pression de vapeur permet de dénombrer les grandeurs nécessaires au dépouillement :

$$\gamma_{Mn} = \frac{P_t}{N_{Mn}^c \cdot P_{Mn}^o} \cdot \frac{n_{Mn}}{n_G} \cdot \left(1 - \frac{n_{Mn}}{n_G} \right) \quad [18]$$

L'alliage étudié se caractérise par sa composition N_Y^c obtenue par analyse chimique. Le nombre d'atome grammes de manganèse évaporé et entraîné, n_{Mn} , est déterminé après dissolution et analyse du condensat déposé par la vapeur, tandis que la quantité de gaz porteur n_G ayant traversé la cellule d'évaporation, est mesurée, à température ambiante notée, par un compteur volumétrique, sans perte de charge. La pression totale régnant au-dessus de l'alliage étudié fait également l'objet d'une mesure. Enfin, un couple thermoélectrique fournit la température exacte du bain.

La seconde méthode de dépouillement, n'intéressant que les solutions diluées en manganèse, conduit à l'équation finale [21] reproduite ici :

$$\frac{\gamma_{\text{Mn}}}{\gamma_{\text{Fe}}} = \left(\frac{p_{\text{Fe}}^{\text{o}}}{p_{\text{Mn}}^{\text{o}}} \right) \cdot \left(\frac{n_{\text{Mn}}}{n_{\text{Fe}}} \right) \cdot \left(\frac{N_{\text{Fe}}^{\text{c}}}{N_{\text{Mn}}^{\text{c}}} \right) \quad [21]$$

Dans ce cas, si la mesure du volume de gaz d'entraînement s'avère inutile, il est nécessaire de déterminer les quantités évaporées de chacun des constituants de l'alliage. De plus, on peut procéder à une analyse du bain en début et en fin d'essai, de manière à limiter l'imprécision due à l'appauvrissement global de la solution en manganèse.

Enfin il apparaît souhaitable, dans chacun des deux cas, de s'assurer que la pression partielle d'oxygène dans l'espace laboratoire se situe à un niveau interdisant toute oxydation de la surface de l'alliage.

II.2.3. Description du matériel mis en oeuvre

L'appareillage que nous avons réalisé est représenté sur les planches 1 et 2.

II.2.3.1. Fours et dispositif de régulation de température

Nous avons utilisé deux fours à enroulement de fil de molybdène constitués chacun de 3 enceintes indépendantes délimitées par des tubes coaxiaux en alumine recristallisée (figure 6). L'enceinte la plus extérieure contient le résistor protégé de l'oxydation par une circulation continue d'un mélange gazeux réducteur $\text{N}_2 + \text{H}_2$ (10 %) ; le plus interne, d'un diamètre de 30 mm, forme l'espace laboratoire proprement dit ; le tube intermédiaire, baignant dans une atmosphère gazeuse identique à celle utilisée lors des essais, sert à protéger le tube porte enroulement de projections éventuelles et à éviter des pollutions par diffusion de gaz impur au travers des parois d'alumine à haute température.

La température des fours est maintenue constante, à ± 3 K près, pour des durées de plusieurs jours, au moyen d'un régulateur à résistance constante conçu et développé à l'IRSID (28).

Toutes les céramiques réfractaires utilisées sont constituées d'alumine commerciale très pure, frittée à haute température. Le montage vertical permet de fondre environ 120 g d'alliage dans un creuset cylindrique, d'un diamètre intérieur de 25 mm ; l'espace laboratoire représenté à la figure 7 occupe une zone de 40 mm de hauteur, délimitée par 2 écrans réalisés en alumine chamottée ; l'écran supérieur assure l'étanchéité de la cellule d'évaporation ; il est percé de 3 trous au travers desquels couissent, de manière très ajustée, le tube souffleur ($\phi = 4 - 2$ mm) qui débouche à 1 mm de la surface de l'alliage, le tube condenseur ($\phi = 10 - 8$ mm) et la gaine de thermocouple qui plonge dans le bain. Cette dernière est remontée dans un sas en début et en fin d'évaporation, le temps de permettre, grâce à une tête pivotante, à deux cannes de tungstène de prélever des échantillons d'alliage liquide destinés à l'analyse.

Le profil thermique de ce four dont l'enroulement possède quatre sorties de courant est réglé de manière précise à l'aide de deux rhéotors de puissance ; il est possible ainsi d'obtenir une température constante à 1 K près sur 30 mm, avec un léger maximum au niveau du creuset destiné à éviter la condensation parasite sur les parois de celui-ci et sur l'extrémité de l'écran supérieur.

Le four horizontal présente des caractéristiques générales identiques au précédent. La cellule d'évaporation (figure 8) comprend une nacelle d'une longueur de 30 mm permettant de fondre une trentaine de grammes d'alliage. Un profil thermique correct est obtenu par une disposition symétrique, de part et d'autre de la nacelle, d'écrans en alumine. Ces derniers laissent passer, d'un côté le tube souffleur ($\phi 6 - 3$ mm) et la gaine de thermocouple, de l'autre le tube de condensation ($\phi 6 - 3$ mm) dont l'entrée dans la cellule d'évaporation est assurée par un passage étanche en alumine chamottée.

II.2.3.2. Mesure de température

Les températures sont mesurées au moyen de couples thermoélectriques en alliages de platine. Nous avons choisi des couples Pt (90 %), Rh (10 %) - Pt (60 %), Rh (40 %) en raison de leur très bonne stabilité vers 1900 K, même pour des séjours de longue durée à cette température, séparés par des retours à l'ambiante. De plus, le f.e.m. qu'ils engendrent entre 0°C et 20°C est si faible que toute correction de soudure froide devient inutile.

Ils sont calibrés par comparaison avec des couples Pt - Pt (90 %), Rh (10 %) eux-mêmes étalonnés aux points fixes (ITPS-68) de fusion de l'or ($T_f = 1064, 43^\circ\text{C}$) et du palladium ($T_f = 1554^\circ\text{C}$).

II.2.3.3. Préparation et manipulation des gaz et mélanges gazeux

a) Mélange Azote (90 %) - Hydrogène (10 %)

Le mélange (qualité U de l'Air Liquide) assure, sans traitement particulier, une protection efficace des enroulements de molybdène.

b) Hydrogène pur

Il est utilisé, après détente, pour balayer l'espace laboratoire lors de la période de chauffage.

c) Mélange Argon (95 %) - Hydrogène (5 %)

Ce mélange (qualité U de l'Air liquide) constitue, à haute température, l'atmosphère de l'espace laboratoire avant évaporation, et sert de gaz d'entraînement pendant l'essai. Il est au préalable détendu vers 1 atm puis purifié dans un four à magnésium liquide (650°C) qui le débarrasse à la fois des traces résiduelles d'oxygène et de vapeur d'eau.

Le gaz propre alimente en parallèle les deux fours (figure 9) au moyen de canalisations métalliques ; on a constaté en effet que les tuyaux de caoutchouc ou de rilsan, perméables à l'oxygène, occasionnent une pollution du gaz purifié.

La pression partielle d'oxygène est contrôlée à l'aide d'une pile électrochimique à électrolyte solide, mise au point à l'IRSID (29), utilisant l'air comme mélange gazeux de référence à P_{O_2} fixée ($P_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$).

La mesure est susceptible d'être effectuée en trois points de la ligne à gaz : avant la purification, à l'entrée dans le four, à la sortie du four. On ne constate aucune différence entre les valeurs de P_{O_2} obtenues

en ces deux derniers points, ce qui indique que l'alliage réducteur n'est pas oxydé par le gaz. Les valeurs de pressions partielles d'oxygène mesurées se situent au voisinage de 10^{-14} atm à 1873 K, ce qui correspond à un rapport H_2/H_2O proche de 2.10^3 .

Après passage dans la cellule d'évaporation, le gaz traverse un compteur volumétrique à eau, maintenu à 1 atm et 293 K.

Un groupe de pompage à palettes permet de purger l'ensemble de l'appareillage, à froid, avant l'admission de l'hydrogène.

II.2.4. Préparation des alliages

II.2.4.1. Alliages Fe-Mn

La composition moyenne en impuretés des alliages Fe-Mn, obtenus par fusion sous vide de métaux très purs, apparaît au tableau I. Les teneurs en oxygène et en carbone dissous varient entre 20 et 40 ppm. Avant utilisation, les carrés laminés issus des lingots bruts sont décapés et polis ; on élimine ainsi la couche superficielle d'oxydes. De plus, on procède systématiquement à l'addition, à froid, de fonte eutectique destinée à maintenir un rapport des teneurs carbone/oxygène légèrement supérieur au rapport correspondant à la réaction stoechiométrique de désoxygénation. Cette condition contribue à l'obtention d'une surface liquide propre.

II.2.4.2. Alliages Fe-Mn-Si

Les alliages Fe-Mn-Si sont préparés par addition, en quantité déterminée, de silicium (silicium électronique de haute pureté) à des solutions binaires Fe-Mn obtenues comme précédemment.

II.2.5. Caractéristiques d'un essai d'évaporation et entraînement

Le déroulement d'une expérience d'entraînement se présente de la manière suivante, dans chacun des deux montages envisagés.

Après mise sous vide et vérification de l'étanchéité du four, le chauffage débute lentement, accompagné d'un balayage intense d'hydrogène pur à un débit voisin de 20 l/h. A partir de 300°C environ, la puissance de chauffe est fortement augmentée ; la température de 1 300°C atteinte en 1h30 approximativement, l'hydrogène est remplacé par le mélange A (95 %), H₂ (5 %) purifié, circulant à un débit plus faible de l'ordre de 1 l/h ; on évite ainsi en grande partie la volatilisation du manganèse pendant la période de montée en température. On provoque simultanément une circulation d'hydrogène, à faible débit, dans le tube condenseur vers l'alliage ; elle est destinée à y empêcher le dépôt de vapeur métallique stagnante qui, représentative des propriétés de la solution étudiée à des températures variables, fausserait les résultats.

Pendant l'attente de l'équilibre thermique, la pression partielle d'oxygène est mesurée en continu. Une fois la température stabilisée à la valeur de consigne, le déroulement ultérieur de l'essai se différencie selon la technique expérimentale envisagée.

Dans le montage vertical, on procède alors à la prise d'un échantillon ; la gaine du thermocouple est lentement remontée dans un sas qui contient en outre deux cannes de prélèvement en tungstène ; l'une d'entre elles, prenant la place de la gaine de thermocouple, est plongée un très court instant dans le bain, puis aussitôt retirée, entraînant avec elle une certaine quantité d'alliage pouvant atteindre 1 g, destinée à l'analyse. Cette opération terminée, le couple de mesure de température reprend sa place et l'entraînement débute avec un débit de gaz porteur compris entre 6 l/h et 10 l/h ; le tube de soufflage est positionné de manière précise à 1 mm de la surface du bain, grâce à l'observation de la surpression créée, dans une colonne de mercure en parallèle à la ligne à gaz, par l'obstruction du tube lors de l'affleurement à la surface. Pendant la durée de l'essai comprise entre 10h et 15h, la température est enregistrée en continu et le débit gazeux vérifié.

En fin d'expérience, toute circulation de gaz est arrêtée et on procède à une nouvelle prise d'échantillon, soit par aspiration dans le tube souffleur, soit par prélèvement (décrit plus haut) à l'aide de la deuxième canne. Le refroidissement s'effectue ensuite sous balayage d'hydrogène pur.

Le montage horizontal ne permet pas de prise d'échantillon d'alliage et la procédure expérimentale s'en trouve simplifiée ; en effet, l'équilibre thermique étant atteint, le gaz porteur est admis par le tube souffleur à un débit de 10 l/h pendant un temps d'expérience de 30 minutes à 1 heure, selon les alliages étudiés. On rappelle qu'il a été possible de choisir une durée d'évaporation plus faible dans ce montage horizontal, car on n'y procède à l'étude que des alliages non dilués en manganèse par mesure seulement de la quantité de manganèse évaporé.

CHAPITRE III

III.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Nous avons mesuré, dans les conditions expérimentales décrites précédemment, l'activité du manganèse dans les alliages Fe-Mn liquides à 1 873 K et dans les solutions ternaires Fe-Mn-Si diluées en manganèse et silicium, à la même température.

De plus, il nous a semblé souhaitable, dans le but de vérifier le bon fonctionnement de l'appareillage ainsi que la validité des méthodes de dépouillement, de procéder à la mesure d'une grandeur connue, la pression de vapeur du manganèse pur.

III.1.1. Pression de vapeur du manganèse pur à 1 873 K

De nombreuses données relatives à la pression de vapeur du manganèse sont disponibles ; le tableau II regroupe un résumé des travaux les plus récents (30, 36) et présente une comparaison des résultats à partir de l'enthalpie de vaporisation du manganèse à 298,25 K. Dans leur compilation des pressions de vapeur du manganèse, rendant compte des travaux antérieurs à 1966, HULTGREN et al. (5) proposent la valeur moyenne :

$$\Delta H_{v, \text{ st, Mn}} = 67\,700 \pm 1\,000 \text{ cal/at.g}$$

Les résultats des études publiées depuis 1966 ne semblent pas de nature à modifier sensiblement cette donnée que nous considérerons donc comme la valeur la plus probable de l'enthalpie de vaporisation du manganèse à 298,15 K.

Trois mesures d'entraînement à partir de manganèse pur * ont été effectuées pour des débits de gaz porteur compris entre 6 l/h et 15 l/h. Les résultats (Tableau III) rapportés à la température commune de 1 873 K, à l'aide des fonctions f_{el} tabulées par HULTGREN et al. (5), ne rendent compte d'aucune variation systématique avec le débit de gaz.

La valeur moyenne de l'enthalpie de vaporisation du manganèse à 1 873 K, déduite de nos mesures (Tableau III),

$$\Delta H_{v, \text{ st, Mn}} = 67\,560 \text{ cal/at.g}$$

est en bon accord avec celle proposée par HULTGREN et al. (5).

* Manganèse pur à 99,9 % produit par KOCH-LIGHT Ltd.

La figure 10 permet de comparer nos résultats, d'une part, avec les valeurs moyennes retenues par HULTGREN et al. (5) et, d'autre part, avec des valeurs issues de mesures d'entraînement obtenues par WOOLF et al. (7) et SCHULTZ et al. (6). L'accord est très satisfaisant, d'autant plus que cette étude préliminaire n'est destinée qu'à vérifier la précision et la validité de la méthode proposée. C'est pourquoi les valeurs de pression de vapeur obtenues sont à considérer uniquement dans cette optique et non comme une nouvelle donnée ; dans la suite, les valeurs des fonctions thermodynamiques du manganèse que nous serons amenés à utiliser proviendront uniquement de la compilation de HULTGREN et al. (5).

III.1.2. Système Fe-Mn liquide à 1 873 K

Nous avons développé précédemment les raisons qui nous ont semblé justifier une étude séparée des solutions diluées et non diluées. Rappelons simplement que pour les faibles teneurs en manganèse ($N_{Mn}^C < 0,1$), l'appauvrissement relatif du bain en cet élément, s'il n'est pas en soi un phénomène gênant - comme nous l'avons montré en Annexe - impose cependant la mesure précise de la composition de l'alliage en début et en fin d'évaporation, opération facilement réalisable dans un montage vertical. De plus, la teneur $N_{Mn}^C = 0,1$ semble difficile à dépasser dans le cas de l'étude par analyse de la vapeur et calcul du coefficient d'évaporation sous atmosphère inerte.

III.1.2.1. Etude des solutions diluées $N_{Mn}^C < 0,1$

Cette étude résulte d'expériences effectuées dans les conditions opératoires précisées antérieurement, à l'aide d'un montage vertical permettant de prendre en temps voulu des échantillons d'alliage liquide destinés à l'analyse.

a) Interprétation par analyse de la vapeur

La connaissance des compositions de la solution liquide et de la vapeur en équilibre permet de calculer le coefficient d'évaporation sous atmosphère inerte $A_{Mn, Fe}$, par l'équation [21]. L'évolution de la teneur en manganèse du bain est déterminée par analyse chimique décrite en Annexe G, d'une part, de prélèvements d'alliage liquide sur une tige de tungstène, d'un diamètre de 3 mm, plongée un court instant dans le bain, d'autre part, de "crayons" obtenus par aspiration de métal dans un tube d'alumine de 2 mm de diamètre. Dans les deux cas, il est nécessaire, lors du dosage, de procéder à une dissolution complète de l'alliage recueilli ; en effet, nous avons pu observer une ségrégation du manganèse dans certains prélèvements, malgré leur refroidissement très rapide, analogue à une trempe. D'autre part, l'alliage recueilli sur la tige de tungstène ne s'en détache facilement après refroidissement, que dans la mesure où l'opération a pu être menée très rapidement, sans échauffement important du plongeur ; en effet, le tungstène et le fer étant miscibles en toutes proportions, seule une différence importante de température peut éviter la formation d'une solution solide.

L'analyse du condensat métallique a posé quelques problèmes et nous a conduits à définir une procédure d'attaque et de mise en solution très stricte. En effet, la plus grande partie du manganèse évaporé se dépose à moyenne température sous forme de corps pur dans des conditions telles qu'une oxydation plus ou moins importante intervenant après condensation peut difficilement être évitée ; l'oxyde de manganèse ainsi formé (MnO) au cours de son séjour de longue durée en présence de l'alumine de la céramique tend à former avec elle une phase spinelle relativement stable. Seule une attaque acide très énergique du tube condenseur assure la mise en solution de tout le manganèse, c'est-à-dire du manganèse métal et du manganèse pris dans MnO . Cette procédure présente toutefois l'inconvénient grave, dans notre cas, de dissoudre également l'alumine et, en particulier, de solubiliser le fer qu'elle contient en impureté.

Etant donné les faibles quantités de fer évaporées et contenues dans le condensat, cette réaction parasite est particulièrement gênante. De plus, son ampleur varie de manière aléatoire, d'une expérience à l'autre, car elle dépend de la qualité de l'alumine, de la masse de tube condenseur attaquée, de la durée de l'expérience, etc. Tous nos essais tendant à prévoir quantitativement l'importance de ce phénomène se sont soldés par un échec.

Nous avons cependant remarqué que, contrairement au manganèse, le fer du condensat peut être mis en solution facilement, même après une attaque faible. Cette constatation nous a permis de résoudre le problème au prix d'une attaque du condensat en plusieurs étapes. Dans un premier temps, un acide faible dissout une grande partie du manganèse et la totalité du fer, qui sont alors dosés; le résidu, après calcination et pesée, est ensuite attaqué très énergiquement jusqu'à disparition de sa coloration brune, due aux oxydes supérieurs du manganèse obtenus lors des calcinations de l'alumine. La masse totale de manganèse recueilli correspond à la somme des quantités mises en solution lors de chacune des attaques (Annexe G).

Ces difficultés analytiques nous ont contraints à une sélection rigoureuse des essais entrant en compte dans le dépouillement ; nous avons en effet systématiquement éliminé tous ceux dont l'analyse du condensat pouvait laisser planer un doute quant à l'origine exclusive du fer mis en solution, à cause d'une quantité de matière trop faible.

Toutes les données nécessaires au calcul du coefficient d'évaporation sous atmosphère inerte $A_{Mn Fe}$ figurent au tableau IV.

Nous disposons de deux interprétations possibles :

a) calcul du paramètre d'interaction binaire ϵ_{Mn}^{Mn} indépendamment des pressions de vapeur.

On a vu précédemment que la pente de droite, représentant la fonction $\log A_{YX} = f(N_Y^X)$, permet d'accéder au coefficient quadratique α_{YX} de DARKEN et aussi au paramètre d'interaction de WAGNER ϵ_Y^Y (Equations [35] et [37]) sans connaissance des pressions de vapeur.

Une interprétation de ce type n'est toutefois valable que dans la mesure où les expériences considérées ne présentent pas des écarts de température importants entre elles. En ne considérant que celles figurant au tableau IV, qui vérifient cette condition, nous pouvons écrire :

$$\log A_{\text{Mn Fe}} = -0,309 N_{\text{Mn}} + 2,979$$

d'où : $\alpha_{\text{Mn Fe}} = 0,155$

$$\epsilon_{\text{Mn}}^{\text{Mn}} = -0,71$$

$$A_{\text{Mn Fe}}^{\infty} = 950$$

On rappelle que la quantité $A_{\text{Mn Fe}}^{\infty}$ est définie par l'égalité :

$$\log A_{\text{Mn Fe}}^{\infty} = \log \gamma_{\text{Mn}}^{\infty} + \log \left(\frac{P_{\text{Mn}}^{\text{O}}}{P_{\text{Fe}}^{\text{O}}} \right)$$

Il est alors possible d'accéder au coefficient d'activité à dilution infinie du manganèse dans le fer $\gamma_{\text{Mn}}^{\infty}$ si le rapport des pressions de vapeur des deux constituants de la solution est connu :

D'après HULTGREN (5) : $\frac{P_{\text{Mn}}^{\text{O}}}{P_{\text{Fe}}^{\text{O}}} = 655 \text{ à } 1873 \text{ K}$

d'où : $\gamma_{\text{Mn}}^{\infty} = 1,45 \text{ à } 1873 \text{ K}$

b) Calcul du coefficient d'activité du manganèse à 1873 K :

Le passage du coefficient d'évaporation sous atmosphère inerte $A_{\text{Mn Fe}}$ au rapport des coefficients d'activité des constituants de la solution $\beta_{\text{Mn Fe}}$ nécessite la connaissance du rapport des pressions de vapeur du manganèse et du fer, non seulement à une température donnée, mais à toutes les températures moyennes des différents essais pris en compte dans le dépouillement. A l'aide des fonctions Δ du fer et du manganèse, tabulées par HULTGREN et al. (5), il est possible de calculer simplement la variation de la pression de vapeur avec la température, par l'équation suivante :

$$\ln \frac{P_{\text{Mn}}^{\text{O}}}{P_{\text{Fe}}^{\text{O}}} = \frac{1}{R} \left[\Delta (\text{fel})_{\text{v, Fe}} - \Delta (\text{fel})_{\text{v, Mn}} + \frac{\Delta H_{\text{v, st, Fe}}^{\text{O}} - \Delta H_{\text{v, st, Mn}}^{\text{O}}}{T} \right]$$

avec : $\Delta (\text{fel})_{\text{v, i}}$: variation relative à la vaporisation, de la fonction énergie libre de i,

$\Delta H_{\text{v, st, i}}^{\text{O}}$: enthalpie de vaporisation à 298,15 K de i,

i = Fe, Mn.

L'intérêt de cette représentation de la pression de vapeur réside dans le fait que les fonctions f_{Fe} présentent une très faible variation, sensiblement linéaire, avec la température absolue, même dans des domaines relativement étendus. Ainsi dans notre cas, entre 1 823 K et 1 923 K, la formule suivante représente avec une précision suffisante le rapport des pressions de vapeur du manganèse et du fer :

$$\log \frac{P_{\text{Mn}}^0}{P_{\text{Fe}}^0} = \frac{6\,901,1}{T} - 0,7254 - 0,782 \cdot 10^{-4} T$$

Les valeurs de $\beta_{\text{Mn Fe}}$ calculées à partir de cette équation figurent au tableau IV.

Dans le domaine de composition étudié à l'aide de cette méthode, il est raisonnable de penser que le fer suit la loi de RAOULT, c'est-à-dire que :

$$\beta_{\text{Mn Fe}} = \frac{\gamma_{\text{Mn}}}{\gamma_{\text{Fe}}} \neq \gamma_{\text{Mn}}$$

L'intégration de l'équation [29] vient d'ailleurs confirmer cette prévision ; en effet, le calcul permet de montrer que pour $N_{\text{Mn}}^{\text{C}} = 0,1$, $\gamma_{\text{Fe}} = 1,00$, il est donc tout à fait légitime, dans le domaine de composition considéré, d'assimiler $\beta_{\text{Mn Fe}}$ et γ_{Mn} .

La figure II rassemble les résultats du tableau IV en présentant le logarithme du coefficient $\beta_{\text{Mn Fe}}$ en fonction de la fraction atomique du manganèse.

La relation est sensiblement linéaire dans le domaine étudié. Par traitement des moindres carrés, il est possible d'obtenir l'équation de la droite représentative de l'ensemble :

$$\ln \beta_{\text{Mn Fe}} \simeq \ln \gamma_{\text{Mn}} = 0,376 - 0,41 \cdot N_{\text{Mn}}^{\text{C}} \pm 0,125$$

La dispersion des résultats expérimentaux est assez importante, puisqu'environ 95 % des points représentatifs sont contenus dans la bande de plan limitée par les deux droites parallèles, tracées en trait interrompu, distantes de 0,25.

Les valeurs limites à dilution infinie du manganèse rendent compte d'une déviation positive assez faible à la loi de RAOULT, mais significative malgré l'incertitude relativement importante attachée au coefficient d'activité du manganèse à dilution infinie dans le fer.

$$\gamma_{\text{Mn}}^{\infty} = 1,46 \pm 0,16 \quad (*)$$

(*) Le demi-intervalle de confiance indiqué est égal à $t \cdot \sigma / \sqrt{n}$, σ étant la variance, n le nombre de mesures et t le "t" de STUDENT-FISHER pour $n-2$ degrés de liberté et un niveau de confiance de 99 %.

On retrouve bien une valeur voisine de celle issue de l'étude de la variation du coefficient d'évaporation sous atmosphère inerte $A_{Mn Fe}$ avec la composition du bain. Toutefois, les valeurs du paramètre d'interaction ϵ_{Mn}^{Mn} , calculées des deux manières différentes, s'écartent notablement l'une de l'autre.

En fait, la pente de la droite représentée à la figure 11 est très faible et la dispersion des résultats ne permet pas de lui attribuer une confiance très importante.

b) Interprétation par mesure de la pression de vapeur du manganèse

La pression de vapeur du manganèse en équilibre avec différents alliages Fe-Mn riches en fer a été déterminée à l'aide de l'équation [18].

Nous avons choisi de mesurer ici la quantité de soluté évaporé à partir de la variation de sa composition pendant l'essai, en négligeant la perte en fer de l'alliage, ce qui est tout à fait légitime. Le tableau V regroupe les résultats relatifs à cette étude.

Le calcul de l'activité du manganèse nécessite ici la connaissance de sa pression de vapeur à la température effective de la mesure qui peut s'écarter légèrement de 1873 K d'un essai à l'autre.

Nous avons utilisé les fonctions f_{el} du manganèse, tirées de la compilation de HULTGREN (5), pour calculer facilement la variation avec la température de P_{Mn}^0 vers 1873 K par l'équation

$$\log P_{Mn}^0 = - \left[\frac{14\,795,8}{T} - 7,868 + 0,0667 \cdot 10^{-2} T \right]$$

L'ensemble des points expérimentaux, à la suite d'un traitement par moindres carrés, peut être représenté (figure 12) par une droite d'équation

$$\ln \gamma_{Mn} = 0,384 - 0,73 N_{Mn} \pm 0,06$$

ce qui conduit aux valeurs limites

$$\epsilon_{Mn}^{Mn} = - 0,73$$

$$\gamma_{Mn}^{\infty} = 1,468 \pm 0,056 *$$

(*) Voir remarque p. 53.

Les mesures précédentes permettent de retrouver une valeur du coefficient d'activité du manganèse à dilution infinie dans le fer, tout à fait voisine de celle déterminée auparavant par analyse de la vapeur. Toutefois, l'intervalle d'incertitude se trouve notablement réduit dans le cas présent. Par contre, la valeur du paramètre d'interaction binaire de WAGNER ϵ_{Mn}^{Mn} est sensiblement plus négative que celle déterminée précédemment à partir du coefficient $\beta_{Mn Fe}$. La faible dispersion expérimentale observée dans le traitement par mesure de la pression de vapeur du manganèse nous permet raisonnablement de considérer comme plus probable la valeur de ϵ_{Mn}^{Mn} déterminée dans ces conditions.

On peut remarquer enfin qu'une représentation des résultats figurant au tableau V sur la base des équations issues du formalisme de DARKEN (25) - explicité en Annexe C - permet de retrouver des valeurs de ϵ_{Mn}^{Mn} et de γ_{Mn}^{∞} identiques aux précédentes. L'équation envisagée ici s'écrit

$$\ln \gamma_{Mn} = 0,385 \cdot N_{Fe}^2 - 0,001 \pm 0,06.$$

Il est intéressant de constater que l'extrapolation de cette équation du côté des solutions riches en manganèse ($N_{Fe} \rightarrow 0$) conduit à la valeur limite $[\gamma_{Mn}]_{N_{Fe}=0} = 1,00 \pm 0,06$, dont l'intervalle de confiance contient 1. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point mais, dès à présent, il est possible de suggérer le comportement régulier de la solution Fe-Mn à 1873 K, compte tenu de nos incertitudes expérimentales.

III.1.2.2. Etude des solutions non diluées $0,1 \leq N_{Mn} < 0,5$

Les résultats d'expériences d'évaporation et d'entraînement, réalisées à l'aide d'un montage horizontal dans des conditions précisées précédemment (II.2.), à partir d'alliages à teneurs croissantes en manganèse, figurent au tableau VI. Nous avons calculé la pression partielle de manganèse en équilibre avec le bain, à partir de la mesure par analyse chimique, de la quantité de matière entraînée et recueillie après condensation, pour un volume donné de gaz porteur.

La discussion de ces résultats expérimentaux est conduite au paragraphe suivant relatif à l'étude globale du système Fe-Mn, à partir de données issues des mesures en solution diluée et en solution non diluée.

III.1.2.3. Etude de l'ensemble du système Fe-Mn

L'ensemble de nos résultats expérimentaux relatifs au système Fe-Mn à 1873 K apparaît à la figure 13 où nous avons porté le logarithme du coefficient d'activité du manganèse en fonction de N_{Fe}^2 . Dans le domaine de compositions exploré, on observe une dépendance linéaire entre ces deux grandeurs, en accord avec une équation obtenue par traitement de moindres carrés des données.

$$\ln \gamma_{Mn} = 0,352 \cdot N_{Fe}^2 + 0,027 \pm 0,056.$$

Cette liaison, caractérisée par un coefficient de régression de 0,97, est donc très significative. En raison de la dispersion expérimentale observée, il est possible d'assurer la présence de 95 % des points environ dans la bande de plan limitée par les deux droites parallèles répondant à l'équation ci-dessus et représentées à la figure 13.

Les grandeurs limites relatives à la solution diluée ont pour valeur :

$$\gamma_{Mn}^{\infty} = 1,463 \pm 0,035 \quad (*)$$

$$\epsilon_{Mn}^{Mn} = -0,70 \pm 0,11 \quad (*)$$

On constate que les grandeurs calculées ici ne diffèrent que très peu de celles issues des essais relatifs à la solution diluée. Compte tenu des erreurs expérimentales, les deux groupes de valeurs peuvent même être confondus. Nous retiendrons cependant le dernier, représentatif d'un domaine de composition plus important, en raison d'une incertitude calculée plus faible.

On notera toutefois que le paramètre d'interaction binaire ϵ_{Mn}^{Mn} reporté ici a été calculé indirectement à partir du coefficient quadratique de DARKEN $\alpha_{Mn Fe}$ par l'équation [37]. On prendra soin de n'utiliser la valeur de ϵ_{Mn}^{Mn} ainsi déterminée, uniquement dans le domaine de composition où le formalisme de WAGNER reste valable et non pas dans celui - plus étendu - où le coefficient $\alpha_{Mn Fe}$ peut être employé.

En accord avec le formalisme quadratique de DARKEN (25) présenté en Annexe C, l'équation précédente permet de conclure, par intégration de GIBBS-DUHEM, que l'activité du fer vérifie, dans le même domaine de composition, l'égalité suivante :

$$\ln \gamma_{Fe} = 0,352 \cdot N_{Mn}^2.$$

Le tableau VII présente, pour le domaine de composition étudié, les valeurs des activités du manganèse et du fer calculées à partir des deux équations précédentes. On a indiqué également l'incertitude attachée aux grandeurs relatives à l'alliage à 30 % atomique de manganèse.

III.1.2.4. Détermination du diagramme d'activité du système Fe-Mn à 1873 K

La figure 13, présentant la variation du logarithme du coefficient d'activité du manganèse avec N_{Fe}^2 en accord avec l'équation obtenue plus haut, montre que la droite des moindres carrés, calculée à partir de nos résultats expérimentaux, extrapolée jusqu'au manganèse pur ($N_{Fe}^2 = 0$), conduit à une valeur de $\ln \gamma_{Mn}$ dont l'intervalle de confiance s'étend de part et d'autre de 0.

La loi de RAOULT pour le solvant manganèse se trouve donc bien vérifiée, à l'incertitude expérimentale près, puisque :

$$\left[\lim_{N_{Fe} \rightarrow 0} \gamma_{Mn} \right] = 1,03 \pm 0,06 \quad (*)$$

Dans ces conditions, comme de plus le coefficient d'activité du manganèse calculé à l'extrémité du domaine étudié ($N_{Mn} = 0,5$) a pour valeur 1,12 - ce qui est très proche de 1 -, l'éventualité, pour des solutions riches en manganèse ($N_{Mn} > 0,5$), d'un comportement irrégulier semble très improbable sinon totalement exclue. C'est pourquoi il nous paraît raisonnablement possible d'extrapoler nos résultats à travers le domaine des alliages riches en manganèse, jusqu'à ce constituant pur.

Compte tenu de l'incertitude expérimentale de nos mesures, nous pouvons conclure que les propriétés thermodynamiques de mélange de la solution liquide Fe-Mn à 1873 K sont représentées de manière satisfaisante par les équations de la régularité ; c'est-à-dire que le logarithme du coefficient d'activité du manganèse reste une fonction linéaire de N_{Fe}^2 dans tout le domaine de composition, la droite considérée passant par le point de coordonnées (0,0). Traités à la lumière de ces considérations, nos résultats expérimentaux conduisent aux équations suivantes, valables pour le système Fe-Mn tout entier :

(*) Voir remarque page 53.

$$\ln \gamma_{\text{Mn}} = 0,389 \cdot (1 - N_{\text{Mn}})^2$$

$$\ln \gamma_{\text{Fe}} = 0,389 \cdot N_{\text{Mn}}^2$$

Les activités calculées par ces deux relations ne sont pas significativement différentes de celles obtenues au paragraphe précédent et portées au tableau VII et à la figure 13.

Nous les considérerons donc comme les valeurs les plus probables.

Les grandeurs partielles et intégrales de mélange relatives au système Fe-Mn, issues de nos mesures, apparaissent aux tableaux VIII et IX.

Le diagramme d'activité complet correspondant est reporté à la figure 14.

La figure 15 regroupe les variations des enthalpies libres de mélange et d'excès, partielles et intégrales, en fonction de la composition de l'alliage. Elles ont pour expression :

$$\overline{\Delta G}_{\text{Mn}}^{\text{XS}} = 1450 \cdot (1 - N_{\text{Mn}})^2 \quad \text{cal/at.g}$$

$$\overline{\Delta G}_{\text{Fe}}^{\text{XS}} = 1450 \cdot N_{\text{Mn}}^2 \quad \text{cal/at.g}$$

$$\Delta G^{\text{XS}} = 1450 \cdot N_{\text{Mn}} \cdot (1 - N_{\text{Mn}}) \quad \text{cal/at.g}$$

II.3.3 - Système Fe-Mn-Si dilué en manganèse et silicium

Nous avons étudié les solutions liquides riches en fer du système Fe-Mn-Si à 1873 K dans les conditions opératoires précisées en II.2.5, à l'aide du four vertical. Les mesures couvrent un domaine de compositions défini par les inégalités suivantes :

$$\begin{aligned} N_{\text{Si}} &\leq 0,05 \\ N_{\text{Mn}} &\leq 0,02 \end{aligned} \quad \text{en fractions atomiques}$$

Les essais et leur dépouillement sont en tous points identiques à ceux relatifs à la mesure de la pression partielle du manganèse en équilibre avec les solutions binaires Fe-Mn. En effet dans la vapeur en équilibre avec des alliages ternaires Fe-Mn-Si dilués en manganèse et en silicium, la pression partielle de ce dernier élément est faible par rapport à celle des deux autres, comme le montre un calcul très simple :

$$P_{\text{Si}} = \gamma_{\text{Si}} \cdot N_{\text{Si}} \cdot P_{\text{Si}}^{\text{o}}$$

P_{Si}^{o} : pression de vapeur du silicium pur à 1873 K.
 $P_{\text{Si}}^{\text{o}} \approx 5,5 \cdot 10^{-4}$ atm (5).

N_{Si} : fraction atomique du silicium dissous.

γ_{Si} : coefficient d'activité du silicium dissous.

Le calcul de la pression partielle du silicium dans la vapeur nécessite la connaissance de son coefficient d'activité dans l'alliage ternaire. Cette grandeur nous est inconnue, toutefois on peut raisonnablement penser qu'elle reste négative, dans le domaine de composition envisagé, puisque les systèmes binaires Fe-Si et Mn-Si présentent de très fortes déviations négatives :

$$\gamma_{\text{Si}}(\text{Fe}) \approx 0,0045 \quad (41)$$

$$\gamma_{\text{Si}}(\text{Mn}) \approx 0,0013 \quad (42)$$

La pression partielle de silicium calculée avec $\gamma_{\text{Si}} = 1$, peut donc être considérée comme très largement surestimée.

Avec l'approximation grossière précédente, et l'hypothèse que le silicium ne modifie pas le coefficient d'activité du manganèse, la vapeur en équilibre avec un alliage à 5 % atomique de silicium et 1 % atomique de manganèse est telle que :

$$\frac{P_{\text{Si}}}{P_{\text{Fe}}} < 0,3$$

$$\frac{P_{\text{Si}}}{P_{\text{Mn}}} < 0,01$$

Ces résultats obtenus à l'aide d'approximations très défavorables montrent que la vapeur en équilibre avec un alliage ternaire dilué en manganèse et en silicium reste très pauvre en ce dernier élément. Dans ces conditions le calcul du coefficient d'activité du manganèse fait appel à l'équation [18], comme lors de l'étude de la solution binaire.

Nous avons déterminé la quantité de manganèse évaporé à partir de la variation de sa composition pendant l'essai, en supposant constantes les quantités de fer et de silicium présents dans la solution.

Les résultats expérimentaux, reportés au tableau X mettent en évidence une forte interaction du silicium et du manganèse. Cette influence peut être décrite à l'aide du formalisme de WAGNER (20) appliqué aux solutions ternaires et limité au premier ordre. Nous définissons ainsi le paramètre d'interaction du silicium sur le manganèse, ϵ_{Mn}^{Si} qui vérifie l'équation.

$$\ln \gamma_{Mn} = \ln \gamma_{Mn}^{\infty} + \epsilon_{Mn}^{Mn} \cdot N_{Mn} + \epsilon_{Mn}^{Si} \cdot N_{Si}$$

Cette expression permet de calculer le paramètre d'interaction ternaire ϵ_{Mn}^{Si} par la pente du faisceau de droites parallèles représentant $\ln \gamma_{Mn}$ en fonction de N_{Si} à N_{Mn} constant. Toutefois dans le cas considéré du système Fe-Mn-Si, le terme $\epsilon_{Mn}^{Mn} \cdot N_{Mn}$ qui, dans le diagramme envisagé plus haut, représente l'écart entre deux droites du faisceau, reste très faible et inférieur à l'erreur commise sur la mesure.

Pour les teneurs en manganèse envisagées, le faisceau de droites représentant $\ln \gamma_{Mn}$ en fonction de N_{Si} à N_{Mn} constant se réduit à une seule droite, aux incertitudes expérimentales près.

C'est pourquoi nous avons préféré mettre en évidence l'influence du silicium sur le coefficient d'activité du manganèse en portant la quantité $B = \ln \gamma_{Mn} - \epsilon_{Mn}^{Mn} \cdot N_{Mn}$ en fonction de la fraction atomique de silicium (figure 16). Dans ce cas, le terme $\epsilon_{Mn}^{Mn} \cdot N_{Mn}$ n'entre dans le calcul de B qu'en temps que correction d'importance faible (moins de 3 %).

La détermination de B à partir de grandeurs expérimentales nécessite la connaissance du paramètre d'interaction binaire ϵ_{Mn}^{Mn} .

Dans le calcul nous avons utilisé la valeur que nous avons déterminée précédemment dans le cadre de l'étude des solutions diluées Fe-Mn:

$$\epsilon_{Mn}^{Mn} = -0,70$$

La figure 16 permet de montrer que le silicium tend à augmenter de manière très sensible l'activité du manganèse en solution dans le fer.

L'ensemble des points représentés rend compte, pour l'expression B, d'une variation linéaire avec N_{Si} , conformément à l'équation :

$$B = \ln \gamma_{Mn} - \epsilon_{Mn}^{Mn} \cdot N_{Mn} = 0,382 + 7,41 \cdot N_{Si}$$

Le paramètre d'interaction ternaire ϵ_{Mn}^{Si} n'est autre que la pente de cette droite

$$\epsilon_{Mn}^{Si} = 7,41$$

$$\text{valable pour } \left| \begin{array}{l} N_{Si} \leq 0,05 \\ N_{Mn} \leq 0,02 \end{array} \right.$$

On notera que cette valeur ne peut être utilisée avec succès que dans le domaine de composition où elle a été déterminée. Il est raisonnable de penser, en effet, étant donné l'importance de ϵ_{Mn}^{Si} , que le paramètre d'interaction du second ordre contribue pour une part non négligeable au logarithme du coefficient d'activité à partir de teneurs relativement faibles en manganèse et en silicium.

L'ordonnée à l'origine de la droite représentée à la figure 16 correspond au logarithme du coefficient d'activité à dilution infinie du manganèse dans le fer. L'expression précédente permet de calculer :

$$\gamma_{Mn}^{\infty} = 1,466 \pm 0,15 \quad (**)$$

L'accord est excellent avec la valeur issue de l'étude du système binaire Fe-Mn, qui a été trouvée comprise entre 1,498 et 1,428.

Toutefois l'intervalle de confiance sur le coefficient γ_{Mn}^{∞} présentement déterminé est plus vaste que celui relatif à la mesure dans le binaire. Ce phénomène s'explique aisément si l'on remarque que la mesure de γ_{Mn}^{∞} dans le système ternaire est relativement indirecte, et tient compte d'un plus grand nombre de paramètres qui participent chacun à l'incertitude globale.

La concordance de ces deux valeurs mesurées de façon tout à fait indépendante tend à prouver la cohérence de nos mesures.

Dans le domaine de composition étudié, l'activité du manganèse peut donc être représentée de manière satisfaisante à l'aide de l'équation suivante :

$$\ln a_{Mn} = \ln N_{Mn} + 0,382 - 0,70 \cdot N_{Mn} + 7,41 \cdot N_{Si}$$

(**) Voir remarque page 53.

L'état standard de référence pour le manganèse est le corps pur liquide.

La figure 17 présente l'allure du diagramme d'activité du manganèse en solution diluée dans le système Fe-Mn-Si, pour diverses teneurs en silicium allant de 0,5 % à 2 % (atomique).

Etant donné la très grande dilution des alliages considérés et la faible interaction du manganèse sur lui-même, nous pouvons assimiler les courbes d'activité à des droites dont la pente est déterminée par le coefficient d'activité du manganèse à dilution infinie et teneur en silicium constante. Comme ϵ_{Mn}^{Mn} reste petit devant ϵ_{Mn}^{Si} , la teneur en silicium suffit à elle seule à fixer pratiquement le coefficient d'activité du manganèse dans le domaine de composition envisagé.

Le tableau ci-dessous présente les valeurs de γ_{Mn} calculées ainsi, c'est-à-dire également les pentes des droites de la figure 17.

N_{Si}	0	0,005	0,01	0,02
γ_{Mn} pour $0 \leq N_{Mn} \leq 0,02$	1,46	1,52	1,58	1,70

Remarque :

Il est commode et d'usage courant dans la pratique de référer l'activité d'un soluté dissous dans le fer, non pas au corps pur, mais à une solution hypothétique, extrapolée de la solution infiniment diluée jusqu'à une teneur de 1 % (en unités massiques).

Avec cette nouvelle convention, le développement limité de WAGNER (20) s'écrit de manière sensiblement différente, à l'aide de paramètres d'interactions e_X^Y

$$\log f_{Mn} = e_{Mn}^{Mn} \cdot (\% Mn) + e_{Mn}^{Si} (\% Si)$$

f_{Mn} : coefficient d'activité du manganèse dans cette nouvelle convention.
 (% i) : pourcentage pondéral de l'espèce i.

Un ensemble de formules établies par LUPIS et ELLIOTT (43) permet de passer d'une échelle d'activité à l'autre.

Ainsi :

$$e_i^j = \frac{M_i}{230 \cdot M_j} \cdot e_i^j - \frac{M_i - M_j}{230 \cdot M_j}$$

$$\text{et } e_j^i = e_i^j \cdot \frac{M_j}{M_i} + \frac{M_i - M_j}{230 \cdot M_i}$$

M_1 : masse atomique du solvant, ici $M_1 = 55,85$ atg.

M_i, M_j : masses atomiques des solutés.

Le facteur 230 provient de l'utilisation de pourcentages et de la transformation des logarithmes népériens en logarithmes décimaux.

Le tableau suivant présente les valeurs des paramètres d'interaction e_{ij}^j calculables à partir de nos résultats antérieurs.

$i \backslash j$	Mn	Si
Mn	- 0,0032	0,060
Si	0,033	

III.2. DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

La figure 13, représentant la variation du logarithme du coefficient d'activité du manganèse dans le fer à 1 873 K, permet de comparer nos résultats expérimentaux à ceux proposés par SANBONGI et al. (4) et SCHULTZ et al. (6).

Pour les deux auteurs cités, la dispersion très importante, surtout dans le domaine des solutions diluées en manganèse, interdit toute conclusion relative à la nature du système Fe-Mn.

Le tableau suivant présente un résumé des grandeurs que nous avons déterminées par différentes méthodes pour la solution diluée Fe-Mn et les compare à la littérature citée plus haut.

Auteur	Grandeur mesurée	ϵ_{Mn}	$\alpha_{\text{Mn Fe}}$	$\gamma_{\text{Mn}}^{\infty}$
SANBONGI - OHTANI	(4)	$-0,8 \pm 0,8^*$	$0,18 \pm 0,2^*$	$1,4 \pm 0,3^*$
SCHULTZ et al.	(6)			0,9
PRESENT TRAVAIL	Analyse du condensat sans $\text{P}_{\text{Mn}}^{\text{O}}$, $\text{P}_{\text{Fe}}^{\text{O}}$ III-1-2-1-a-a	-0,71	0,15	
	Analyse du condensat avec $\text{P}_{\text{Mn}}^{\text{O}}$, $\text{P}_{\text{Fe}}^{\text{O}}$ III-1-2-1-a-b	pas signi- ficatif	pas signi- ficatif	$1,46 \pm 0,16^*$
	Mesure $\text{P}_{\text{Mn}}^{\text{O}}$ solution diluée III-1-2-1-b	-0,73	0,16	$1,468 \pm 0,056^*$
	Mesure P_{Mn} ensemble diagramme III-1-2-3	$-0,70 \pm 0,11^*$	$0,15 \pm 0,05^*$	$1,463 \pm 0,035^*$

* Voir remarque page 53.

Chacune des méthodes de dépouillement que nous avons proposées conduit à un couple de grandeurs $\gamma_{\text{Mn}}^{\infty}$ et $\epsilon_{\text{Mn}}^{\text{Mn}}$; toutefois, étant donné l'incertitude expérimentale attachée à nos mesures, ces valeurs ne diffèrent pas significativement les unes des autres.

Celles d'entre elles que nous avons obtenues par mesure de la pression partielle du manganèse en équilibre avec les bains Fe-Mn (III-1-2-3) nous semblent les plus représentatives des propriétés thermodynamiques de la solution. En effet, elles résultent de l'analyse d'un grand nombre d'expériences et leur intervalle de confiance reste relativement restreint, car elles prennent également en compte des essais effectués en solution non diluée, c'est-à-dire dans des domaines de composition où la dispersion devient plus faible qu'en solution très diluée. On remarquera toutefois que la valeur du paramètre d'interaction binaire $\epsilon_{\text{Mn}}^{\text{Mn}}$ ainsi déterminée à partir de $\alpha_{\text{Mn Fe}}$ à l'aide de l'équation [37] n'est à utiliser que dans le domaine de composition limité où le formalisme de WAGNER s'applique ; comme nous l'avions noté précédemment [13], $\epsilon_{\text{Mn}}^{\text{Mn}}$ n'est en effet défini rigoureusement que sous forme d'une limite quand $N_{\text{Mn}} \rightarrow 0$.

On remarque que les valeurs d'activité issues de nos mesures conduisent à une déviation, par rapport à l'idéalité, légèrement plus marquée que celle que l'on pourrait attendre des données de la littérature. Il est important toutefois de noter que cette déviation semble dorénavant établie de manière certaine, étant donné l'incertitude attachée à nos résultats expérimentaux. En effet, l'intervalle de confiance assez restreint relatif au coefficient d'activité à dilution infinie du manganèse dans le fer permet de conclure que cette grandeur garde une valeur significativement différente de l'unité et supérieure à 1. Le calcul de $\gamma_{\text{Mn}}^{\infty}$ nécessite la connaissance de la variation avec la température de la pression de vapeur du manganèse pur. Comme il a été précisé précédemment, nous avons utilisé les valeurs moyennes proposées de HULTGREN et al. (5). Toutefois, ces derniers entachent d'une incertitude considérable l'enthalpie de vaporisation du manganèse à 298,15 K, déterminée à partir des résultats d'un grand nombre d'expérimentations :

$$\Delta H_{\text{st,v,Mn}} = 67\,700 \pm 1\,000 \text{ cal/at.g.}$$

Il est intéressant d'estimer l'influence de cette imprécision des données sur nos résultats ; nous porterons notre attention sur le coefficient d'activité à dilution infinie du manganèse dans le fer. Le tableau ci-dessous présente les valeurs de $\gamma_{\text{Mn}}^{\infty}$ obtenues à partir de nos mesures expérimentales, pour diverses données de la pression de vapeur du manganèse pur.

	$(P_{\text{Mn}}^{\circ})_{1873\text{K}}$ (atm)	$\gamma_{\text{Mn}}^{\infty}$	$\Delta H_{\text{st,v,Mn}}^{\circ}$ (cal/at.g.)
HULTGREN (5)			
valeur moyenne	0,0524	1,463	67 700
valeur inférieure	0,0401	1,912	68 700
valeur supérieure	0,0686	1,120	66 700
PRESENT TRAVAIL (II-3-1)	0,0545	1,407	67 560

On constate que même dans le cas le plus défavorable, l'activité du manganèse présente encore une déviation significativement positive à la loi de RAOULT. Par ailleurs, la valeur de pression de vapeur du manganèse que nous avons déterminée, mais sans l'utiliser dans nos calculs pour des raisons explicitées précédemment, conduirait à un coefficient d'activité du manganèse infiniment dilué dans le fer très peu différent de celui que nous proposons.

Le paramètre d'interaction binaire $\epsilon_{\text{Mn}}^{\text{Mn}}$, lié à la pente de la droite représentée à la figure 13, a pu, quant à lui, être déterminé indépendamment des pressions de vapeur des éléments purs fer et manganèse (III-1-2-1-a). La valeur ainsi obtenue, $\epsilon_{\text{Mn}}^{\text{Mn}} = -0,71$, se trouve en excellent accord avec celle issue des mesures de pressions partielles de manganèse dans la vapeur en équilibre avec la solution Fe-Mn. Ce fait tendrait à prouver que nos résultats ne subissent aucune altération due à l'utilisation d'une valeur erronée de pression de vapeur du manganèse pur.

Les résultats de SCHULTZ et al. (6), obtenus par une méthode d'entraînement, laissent prévoir un comportement très proche de l'idéalité et conduisent à des valeurs d'activité du manganèse beaucoup plus faibles que les nôtres. Cet écart important pourrait s'expliquer par un appauvrissement en manganèse de la surface du bain, phénomène que ne mentionnent pas les auteurs cités. Nous avons pu mettre en évidence, en effet, que si des débits de gaz d'entraînement peu importants, de l'ordre de 100 cm³/mn, n'occasionnent qu'un faible gradient de concentration de l'élément volatil dans l'alliage, il n'en est plus de même pour les débits plus importants, tels que ceux utilisés par SCHULTZ et al. (environ 600 cm³/mn). Ce phénomène maintient en surface une teneur en manganèse plus faible que celle de l'alliage global ; mesurées dans ces conditions, la pression partielle de cet élément dans la vapeur et son activité en solution apparaissent donc sous-estimées.

Le comportement du manganèse dans les alliages ternaires Fe-Mn-Si à 1 873 K semble représenté de manière très satisfaisante par le formalisme de WAGNER (20). La valeur du paramètre d'interaction ternaire ϵ_{Mn}^{Si} se trouve en désaccord avec celle obtenue par KOJIMA et SANO (14) qui proposent $\epsilon_{Mn}^{Si}=64$. On peut remarquer que ces auteurs aboutissent à la détermination du paramètre d'interaction ternaire de manière très indirecte, en utilisant dans leurs calculs des grandeurs très mal connues, telles que :

$$\epsilon_{Si}^{Si} \quad , \quad \epsilon_{Si}^O \quad , \quad \epsilon_O^{Mn} \quad .$$

Dans ces conditions, l'incertitude finale sur le paramètre d'interaction ϵ_{Mn}^{Si} est vraisemblablement très importante d'autant plus que le domaine de composition couvert par les mesures est très restreint (% Si < 0,8 et % Mn < 1).

De plus, une valeur positive aussi élevée de ϵ_{Mn}^{Si} pourrait difficilement être expliquée. Elle impliquerait en effet l'existence de forces de répulsion importantes entre les atomes de manganèse et de silicium, avec, à la limite, une tendance à la démixtion. Ce comportement semblerait en contradiction avec la nature des systèmes binaires Si-Fe et Si-Mn qui présentent tous deux des composés définis stables jusqu'à des températures relativement élevées de l'ordre de 1 300°C.

Pour ces raisons, la valeur que nous avons déterminée nous semble plus raisonnable, d'autant plus que l'ensemble de nos résultats en solution ternaire se révèle entièrement cohérent avec ceux relatifs à la solution binaire Fe-Mn.

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de mettre au point, à partir de la méthode d'entraînement, une technique expérimentale bien adaptée à la détermination des activités thermodynamiques dans des alliages binaires ou ternaires à constituant volatil. Nous nous sommes attachés à mettre en évidence toutes les limitations que peuvent imposer à cette méthode des phénomènes perturbateurs, particulièrement gênants dans notre cas, tels que l'influence de la vitesse du gaz porteur sur les mesures de pression de vapeur, l'appauvrissement de surface du bain en élément volatil, ou l'évolution de la composition globale de l'alliage étudié. Compte tenu de ces précautions, la méthode d'entraînement s'avère apte à la mesure d'activités, particulièrement dans le cas où un constituant présente une volatilité importante, par rapport aux autres, interdisant ainsi le recours aux techniques habituelles de mesure de pression de vapeur sous vide, à cause de l'influence dramatique des phénomènes d'appauvrissement de surface.

Deux types de dépouillement et d'interprétation des données expérimentales ont été proposés ; le premier, classique, consiste à mesurer, dans la vapeur en équilibre avec l'alliage considéré, la pression partielle de l'élément dont on désire connaître l'activité. Le second permet de relier directement les activités des composants de la solution binaire ou ternaire au rapport de leurs masses évaporées, sans calcul effectif de la composition de la vapeur. Dans le cas toutefois d'un alliage à constituant volatil, cette méthode perd toute utilité à mesure qu'augmente la teneur de ce dernier dans le bain.

Dans un premier temps, le système Fe-Mn liquide, à 1873 K, particulièrement mal connu jusqu'alors, a fait l'objet de nos investigations et de nos mesures. Nous avons mis en évidence une déviation légèrement positive à la loi de *RAOULT*, caractérisée par un coefficient d'activité à dilution infinie du Manganèse dans le Fer égal à 1,46. Aux incertitudes expérimentales près, le système Fe-Mn obéit aux lois de la solution régulière, ce qui ne semble pas déraisonnable, eu égard aux similitudes existant entre les atomes de Fer et de Manganèse.

Une seconde partie de l'étude expérimentale a été consacrée à la mesure d'activité dans le système ternaire Fe-Mn-Si à 1873 K, dilué en Manganèse et Silicium. Le formalisme de *WAGNER* représente, avec une précision satisfaisante le comportement de la solution diluée pour des teneurs en Manganèse et en Silicium inférieures respectivement à 2 % (atomique) et 5 % (atomique). Le paramètre d'interaction ternaire du Silicium sur le Manganèse

ϵ_{Mn}^{Si} prend la valeur 7,4 caractéristique d'une interaction importante.

B I B L I O G R A P H I E

1. ELLIOTT (R.P.)
Constitution of binary alloys. First supplement.
Mc Graw Hill, N.Y., 1965.
2. KÖRBER (F.), ØLSEN (W.)
Mitt. Kais. Wil. Inst. Eisenforschung, 1932, 14, p. 181.
3. CHIPMAN (J.)
Basic open hearth steelmaking.
A.I.M.E., 1951, p. 638.
4. SANBONGI (K.), OHTANI (M.)
Sc. Rep. Research Inst. Tohoku Univ., 1955, A 7P, 204-209.
5. HULTGREN (R.), ORR (R.L.), ANDERSON (P.D.), KELLEY (K.K.)
Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys.
J. Wiley N.Y., Supplement 7/1967.
6. SCHULTZ (C.W.), RIAZANCE (N.), PAYNE (S.L.)
U.S. Bureau of Mines, 1966, R.I. 6807.
7. WOOLF (P.L.), ZELLARS (G.R.), FOERSTER (E.), MORRIS (J.P.)
U.S. Bureau of Mines, 1960, R.I. 5634.
8. ROY (P.)
Ph. D. Thesis, 1964, University of California.
9. EREMENKO (V.N.), LUKASHENKO (G.M.), SIDORSKO (V.R.)
Russ. Met., 1969, (2), p. 137-43.
10. HAWKINS (R.J.)
Int. Symposium on Metallurgical Chemistry, Sheffield (England),
19-21/7/1971.

11. BUTLER (J.F.), Mc CABE (C.L.), PAXTON (H.W.)
Trans. AIME, 1961, 221, p. 479-84.
12. SMITH (J.M.), PAXTON (H.W.), Mc CABE (C.L.)
Trans. AIME, 1961, 221, p. 895-96.
13. KÖRBER (F.)
Stahl und Eisen, 1937, 57, p. 1349.
14. KOJIMA (Y.), SANO (K.)
Tetsu-to-Hagane, 1965, n° 6, 51, p. 1122-30.
15. REGNAULT (H.V.)
Ann. Chim., (1845), 15, p. 129.
16. Von WARTENBERG (H.)
Z. Elektrochem., (1913), 19, p. 482.
17. ALCOCK (C.B.), HOOPER (G.W.)
Measurement of vapor pressures at high temperatures by transportation method.
Physical Chemistry of Process Metallurgy.
Interscience, N.Y., (1961), Part I, p. 325-338.
18. MERTEN (U.), BELL (W.E.)
The transpiration method.
The characterization of high temperature vapors.
J.L. MARGRAVE (Editor) J. Wiley Sons N.Y. (1967), p. 91-114.
19. RICHARDSON (F.D.), ALCOCK (C.B.)
Chemical Equilibria.
Physicochemical Measurements at high temperatures.
J. O'M. BOCKRIS (Editor). Academic Press, N.Y. (1959), p. 135-170.
20. WAGNER (C.)
Thermodynamic of alloys.
Addison Wesley, 1952.
21. OLETTE (M.)
Mém. Sc. Rev. Mét., 1960, 57, p. 467-80.
22. ONILLON (M.)
Thèse Doctorat, 1967, Bordeaux.

23. BELTON (R.G.), FRUEHAN (R.J.)
J. Phys. Chem., 1967, 71, n° 5, p. 1403-09.
24. TURKDOGAN (E.T.), FRUEHAN (R.J.), DARKEN (L.S.)
Tr. Met. Soc. AIME, 1961, 245, p. 1003-1007.
25. DARKEN (L.S.)
Tr. Met. Soc. AIME, 1967, 239, p. 80-89.
26. KOZAKEVITCH (P.), URBAIN (G.)
Mém. Sc. Rev. Mét., 1963, 60, p. 143-56.
27. JACQUEMOT (A.), GATELLIER (C.), OLETTE (M.)
Rapport IRSID, PCM RE.109, 1972.
28. CAVALIER (G.)
Electronique Ind., 1958, 20, p. 2.
29. GATELLIER (C.), CHASTANT (M.), OLETTE (M.)
Rapport IRSID, PCM, RI.137, 1971.
30. BAUR (E.), BRUNNER (R.)
Helv. Chim. Acta, (1934), 17, 958-969.
31. Mc CABE (C.L.), HUDSON (R.G.)
Trans. AIME, 1957, 209, p. 17-19.
32. WIEDEMEIER (H.Z.)
Anorg. allgem. Chem., 1964, 320, 225-9.
33. PRATT (J.N.), SPENCER (P.J.)
Q.T.S.R., 1966, n° 1, U.S. Dept. of the Army, Contract n° DA-91-591-EUC-3762.
34. BOGATYREV (V.L.), GOLUBTSOV (I.V.)
Zh. Fiz. Khim., 1966, 40, p. 938-9.
35. SPENCER (P.J.), PRATT (J.N.)
Brit. J. Appl. Phys., 1967, 18, (10), p. 1473-8.
36. SMETANA (F.), ENTNER (P.), NECKEL (A.)
Monatsh., 1970, 101 (4), p. 956-66.

37. CARSLAW (H.S.), JAEGER (J.C.)
Conduction of heat in solids.
Oxford University Press, 1959.
38. WARD (R.G.)
J.I.S.I., 1963, 1, p. 11-15.
39. SAITO (T.), SHIRISHI (Y.)
Tr. I.S.I. Japan, 1969, 9, (2), p. 118-26.
40. LUCAS (L.D.)
Mém. Sc. Rev. Mét., 1972, (6), p. 479.
41. FRUEHAN (R.J.)
T.M.S. AIME, 1970, 1, p. 865.
42. GERTMAN (M.), GELD (B.)
Izv. VUZ, Chern. Met., 1969, 9, p. 15.
43. LUPIS (C.H.P.), ELLIOTT (J.F.)
T.M.S. AIME, 1965, 233, p. 257.

° ° °

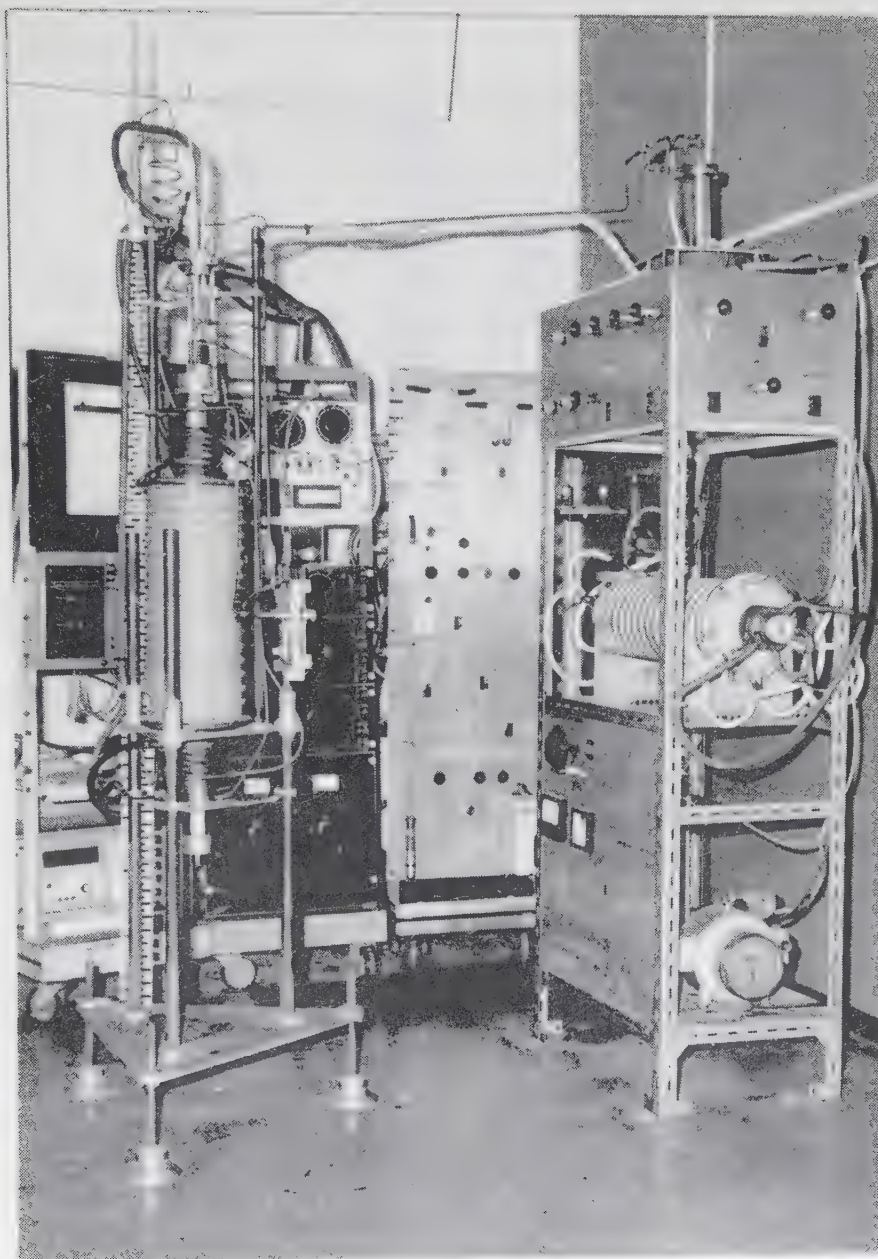


Planche 1 : VUE D'ENSEMBLE de L'APPAREILLAGE

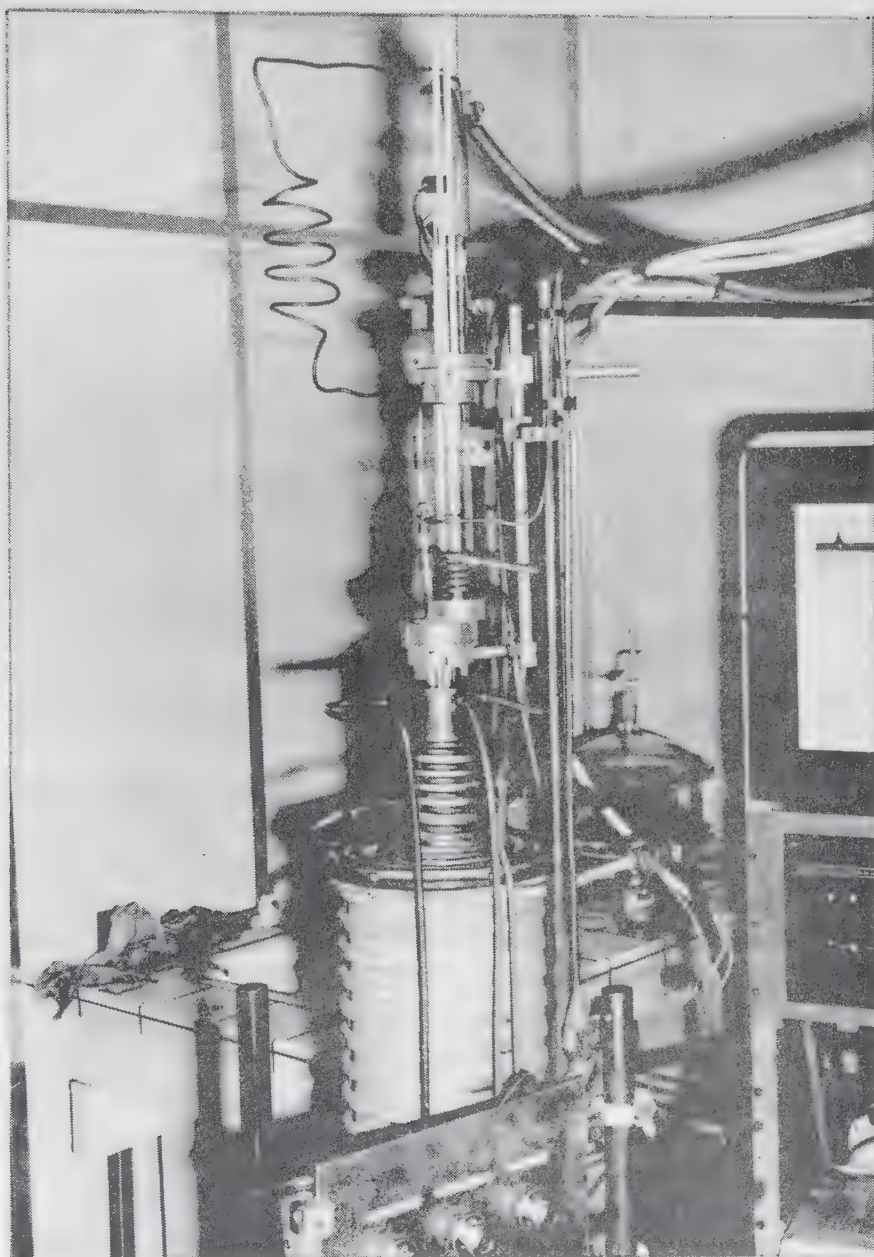
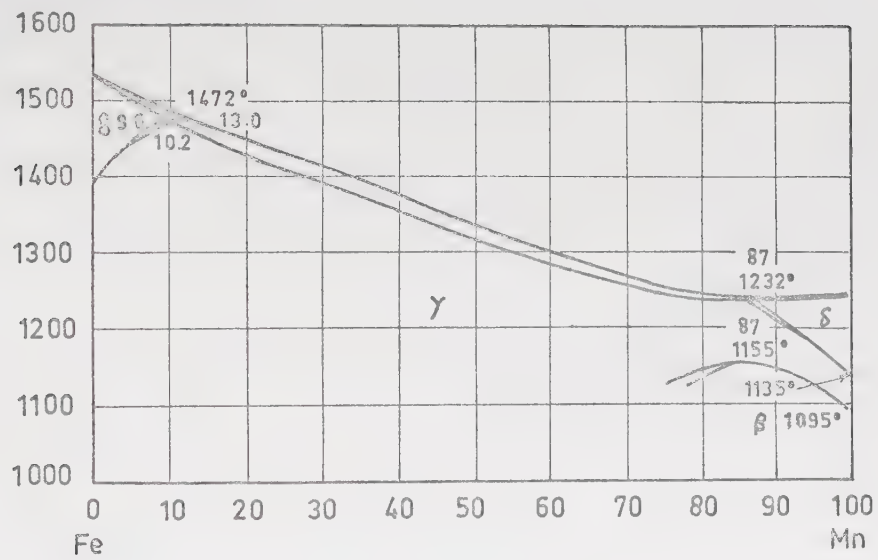


Planche 2 : FOUR VERTICAL - Détail

DIAGRAMME DE PHASES DU SYSTEME Fe-Mn

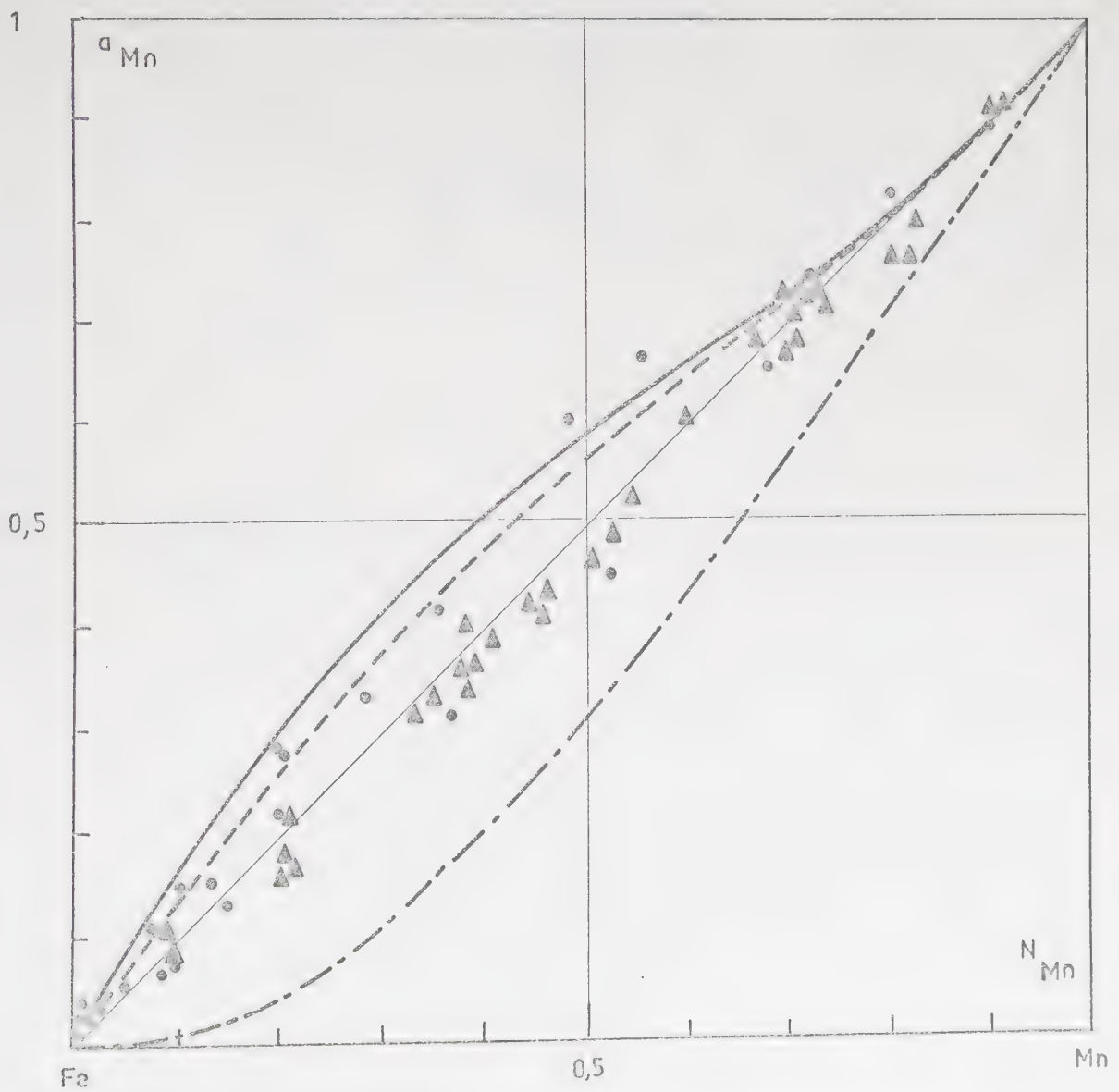
Température °C



ACTIVITE DE Mn DANS LE SYSTEME Fe-Mn

VERS 1873 K. BIBLIOGRAPHIE

Mesures à l'état solide (rapportées à 1873 K)	Mesures à l'état liquide
ROY EREMENKO HAWKINS	SCHULTZ (1811 K) SANBONGI (1863 K)



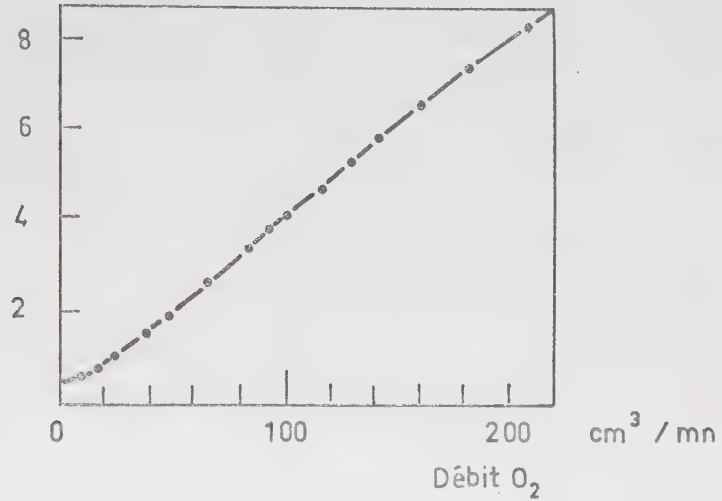
Référence: Mn pur liquide

INFLUENCE DU DEBIT DE O_2 SUR L'ENTRAINEMENT

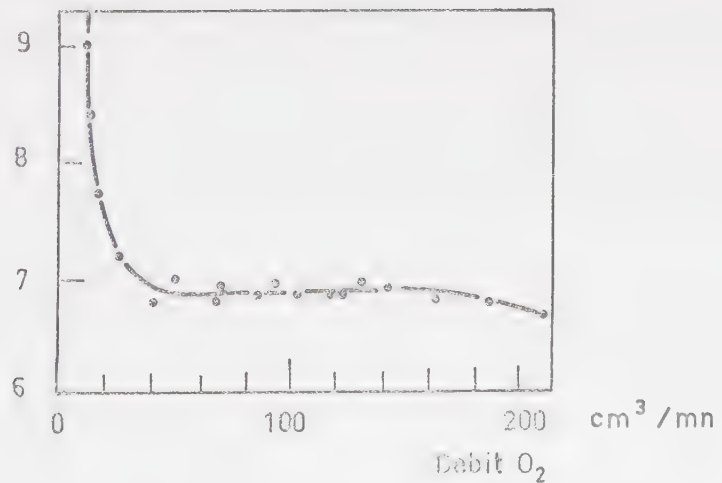
DE RH A 1400 °C

(D'après Richardson-Alcock (6))

Perte de poids
par heure
 10^4 g/h



Perte de poids par
litre de gaz
 10^5 g/l



SYSTEME Fe-Mn 1873 K
EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR

Fig: 4

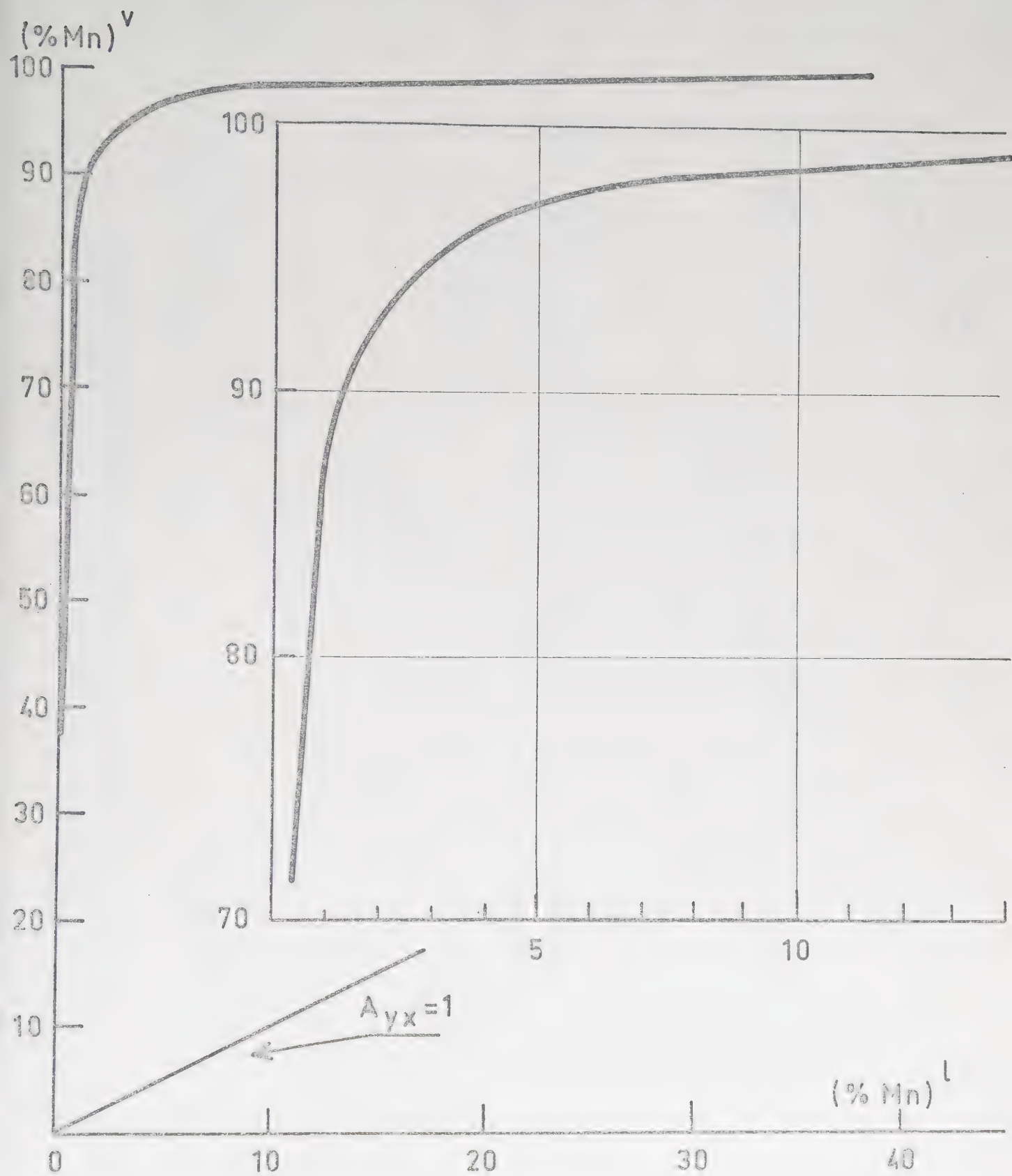


Fig:5

APPAUVRISSMENT DU BAIN POUR UNE MASSE DE Mn (— — — — —)

OU DE Fe (— — — — —) DONNEE DANS LE CONDENSAT

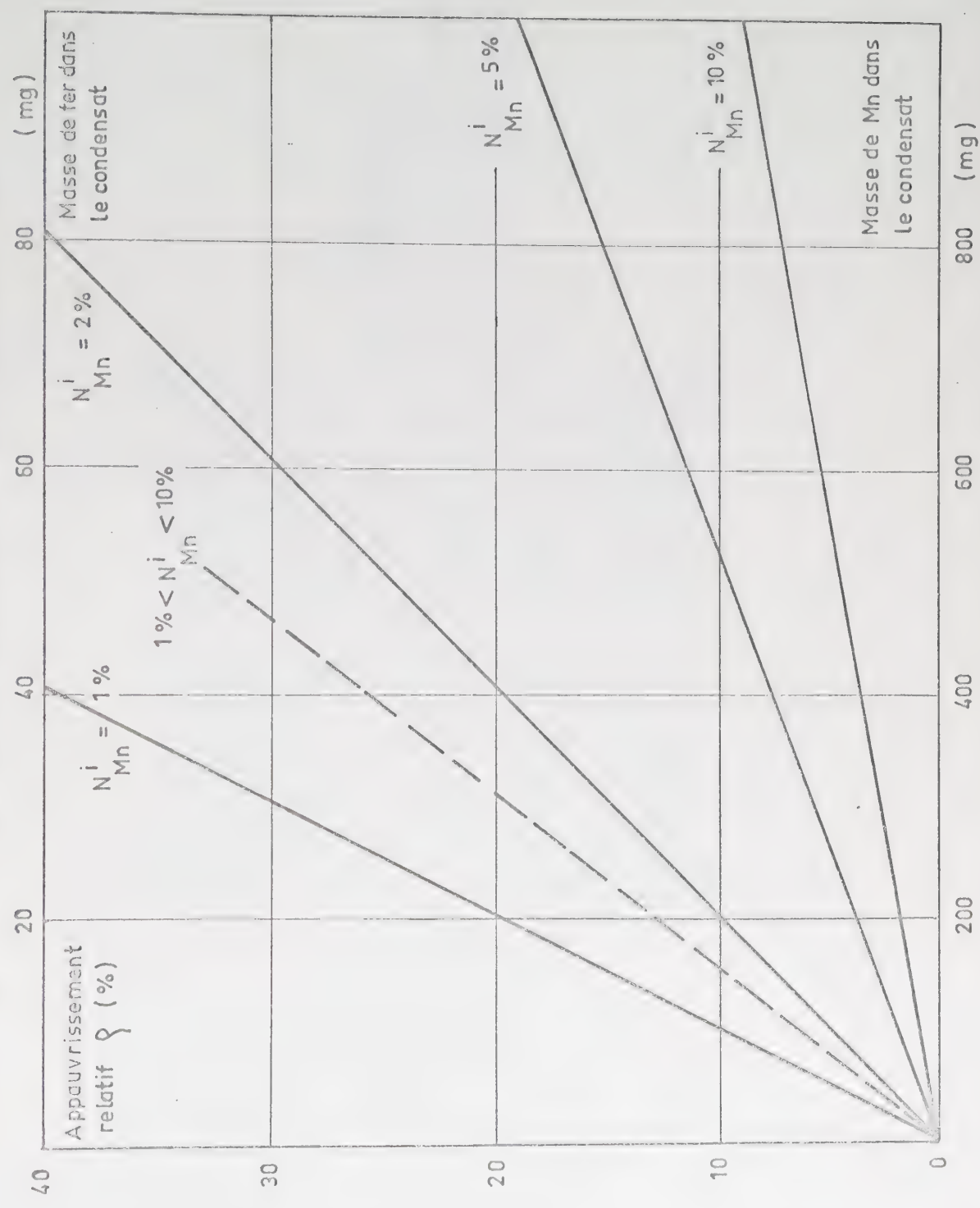
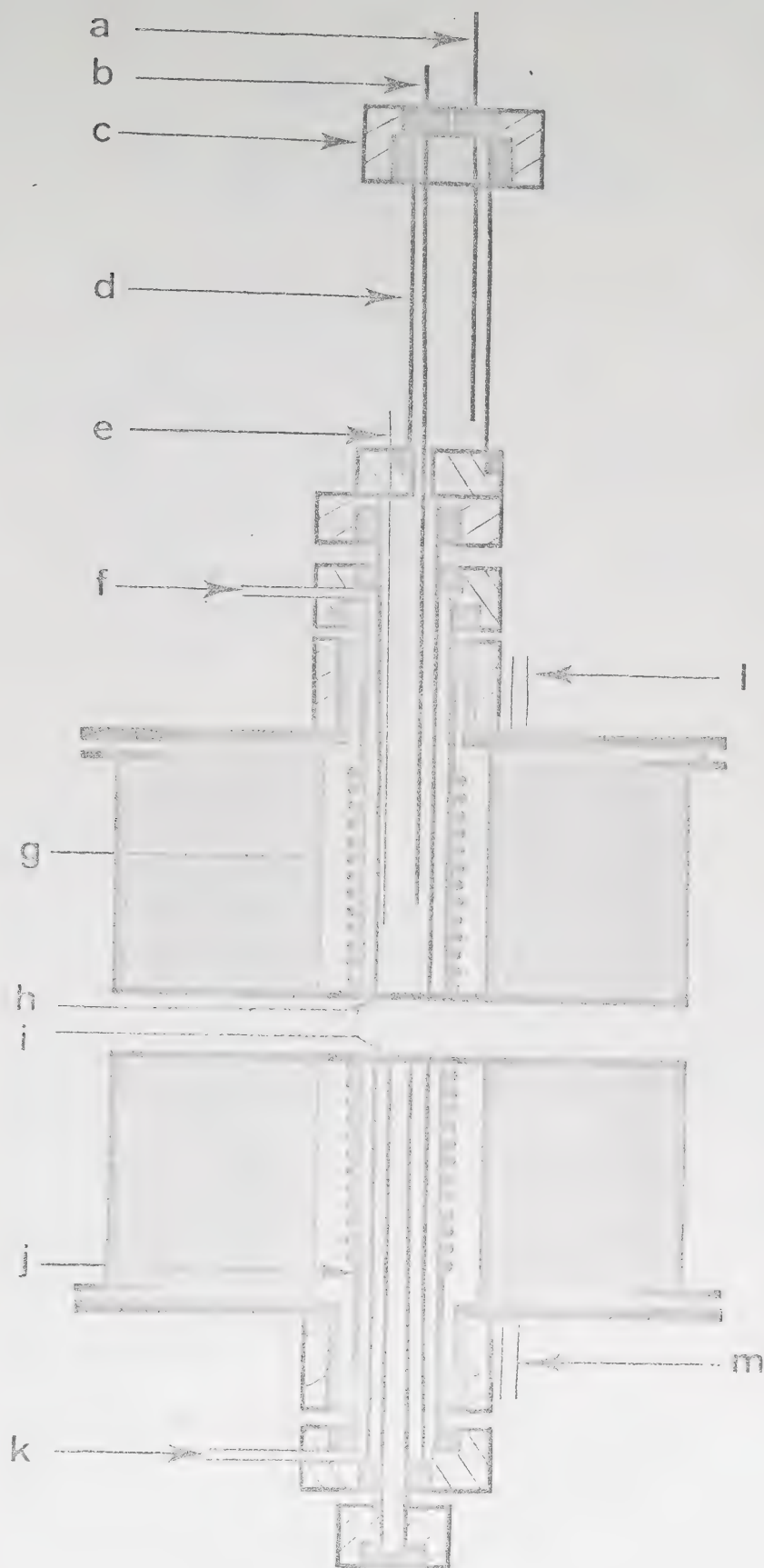


Fig:6

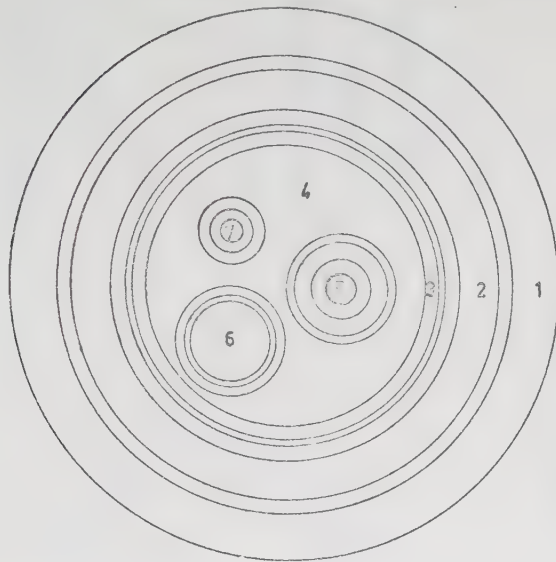
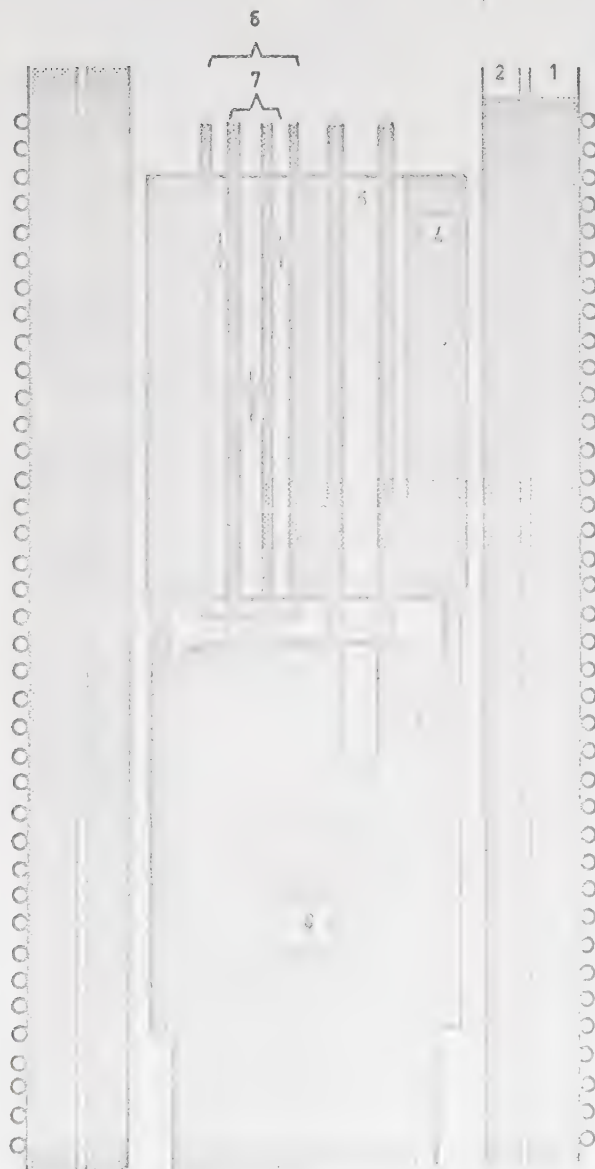


- | | |
|------------------------------------|-----------------------------|
| a : tige de prélèvement | h : tube laboratoire |
| b : gaine de thermocouple | i : tube support du creuset |
| c : tête pivotante | j : tube porte enroulement |
| d : sas | k : sortie gaz de balayage |
| e : tube souffleur (ou condenseur) | l : sortie $N_2 - H_2$ |
| f : entrée gaz de balayage | m : entrée $N_2 - H_2$ |
| g : enceinte réfractaire | |

Four Vertical

FOUR VERTICAL

Fig: 7

CELLULE D'ENTRAÎNEMENTCoupe

- 1 _ Tube porte enroulement
- 2 _ " laboratoire
- 3 _ Creuset
- 4 _ Ecran supérieur
- 5 _ Passage gaine thermocouple
- 6 _ " tube condenseur
- 7 _ " tube souffleur
- 8 _ Ecran inférieur

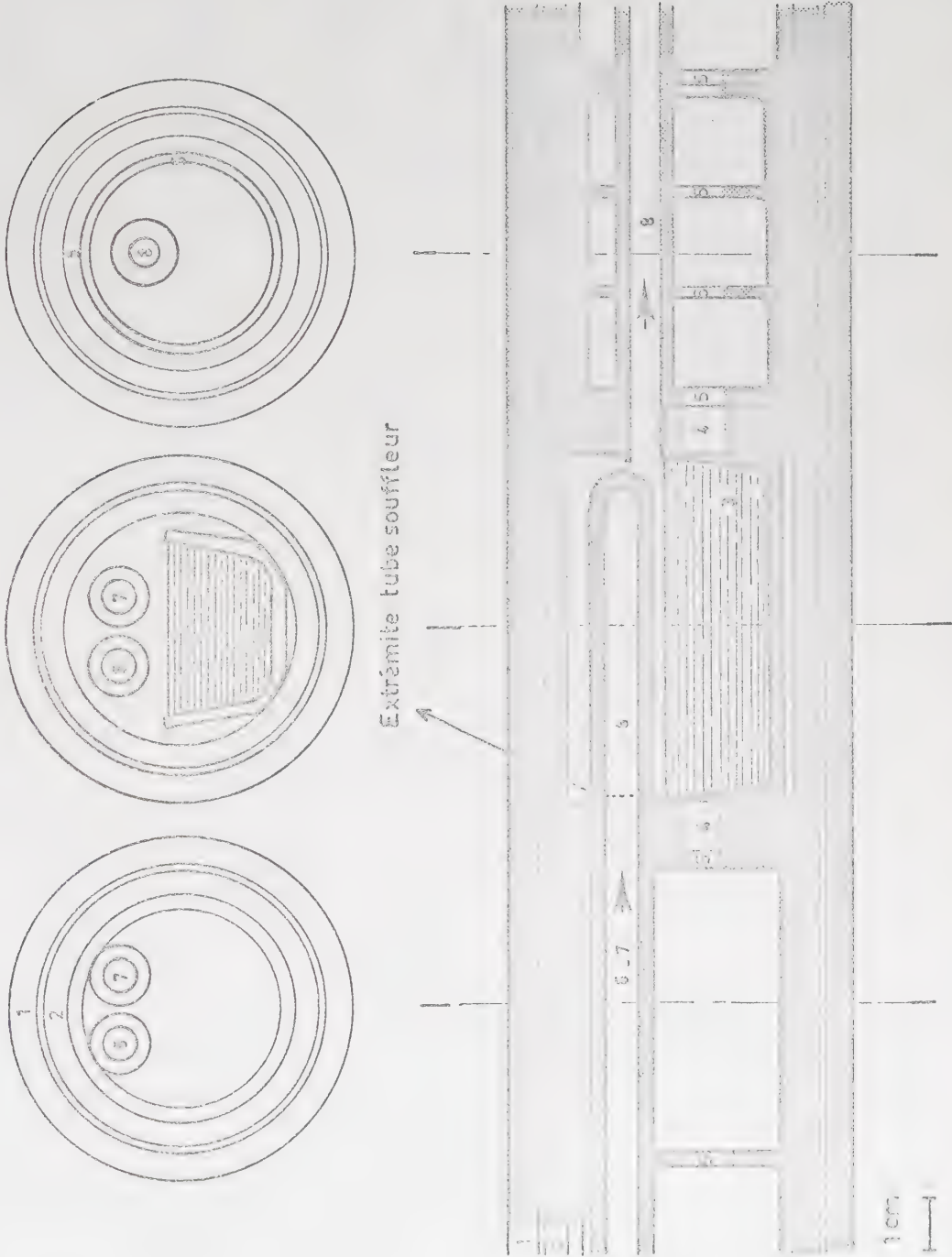
1 cm
1 cm

Fig:8

FOUR HORIZONTAL

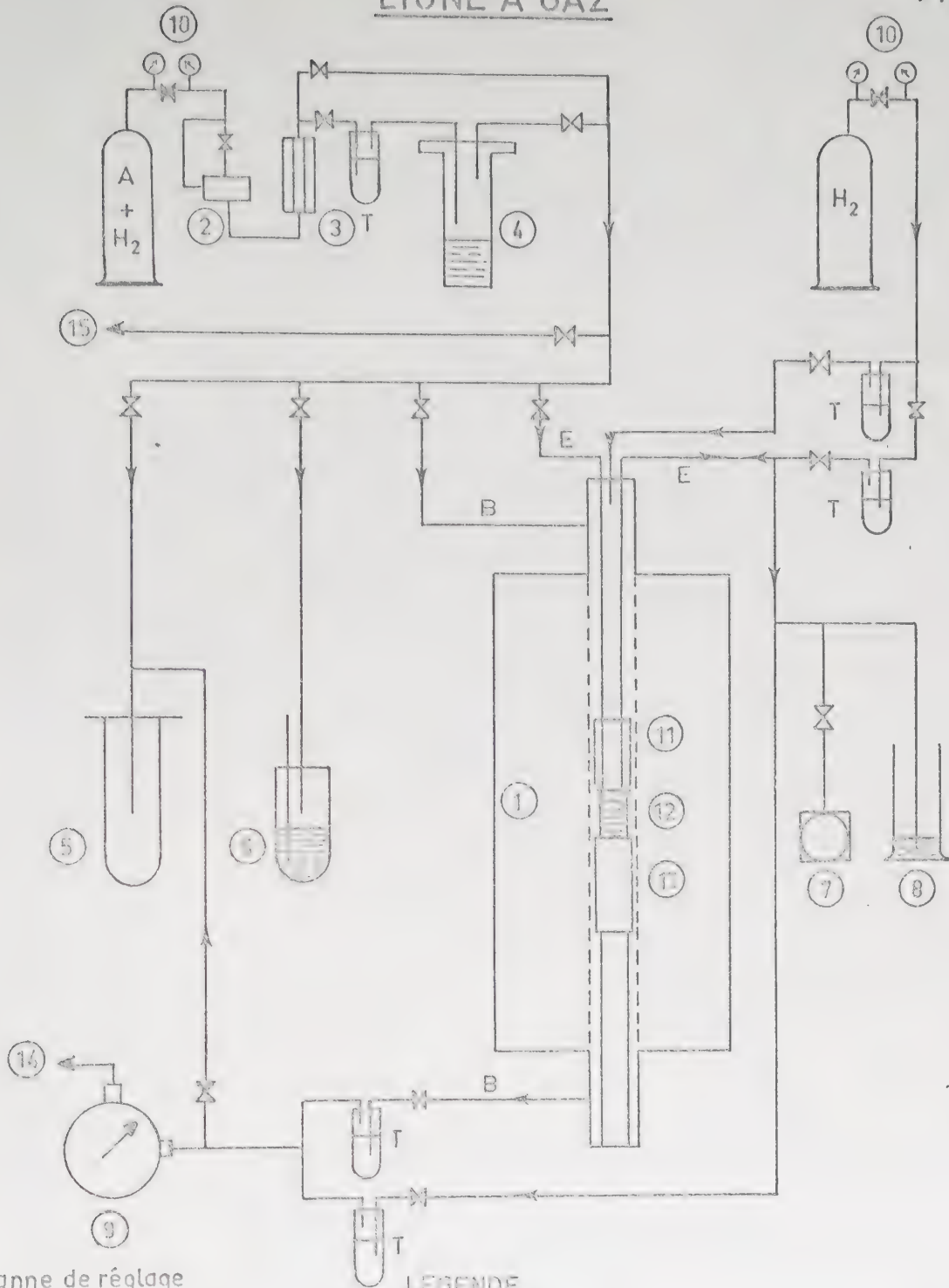
CELLULE D'ENTRAINEMENT

- 1 _ Tube laboratoire
- 2 _ " d'entrainement
- 3 _ Nacelle
- 4 _ Ecran
- 5 _ Creuset .écran
- 6 _ Gaine thermocouple
- 7 _ Tube souffleur
- 8 - " condenseur



LIGNE A GAZ

Fig: 9



✕ _ Vanne de réglage

T _ Témoin de passage de gaz

LEGENDE

① - Four vertical

② - Régulateur de débit

③ - Rotamètre

④ - Four de purification

⑤ - Pile à électrolyte solide de mesure d'oxygène

⑥ - Colonne manométrique

⑦ - Groupe de pompage

⑧ - Colonne barométrique

⑨ - Compteur volumétrique

⑩ - Détendeur régulateur de pression

⑪ - Ecran supérieur du creuset

⑫ - Creuset

⑬ - Ecran inférieur du creuset

⑭ - Sortie vers l'atmosphère

⑮ - Vers four horizontal

E - Circuit d'entraînement

B - " de balayage

Fig:10

PRESSION DE VAPEUR DU MANGANESE PUR

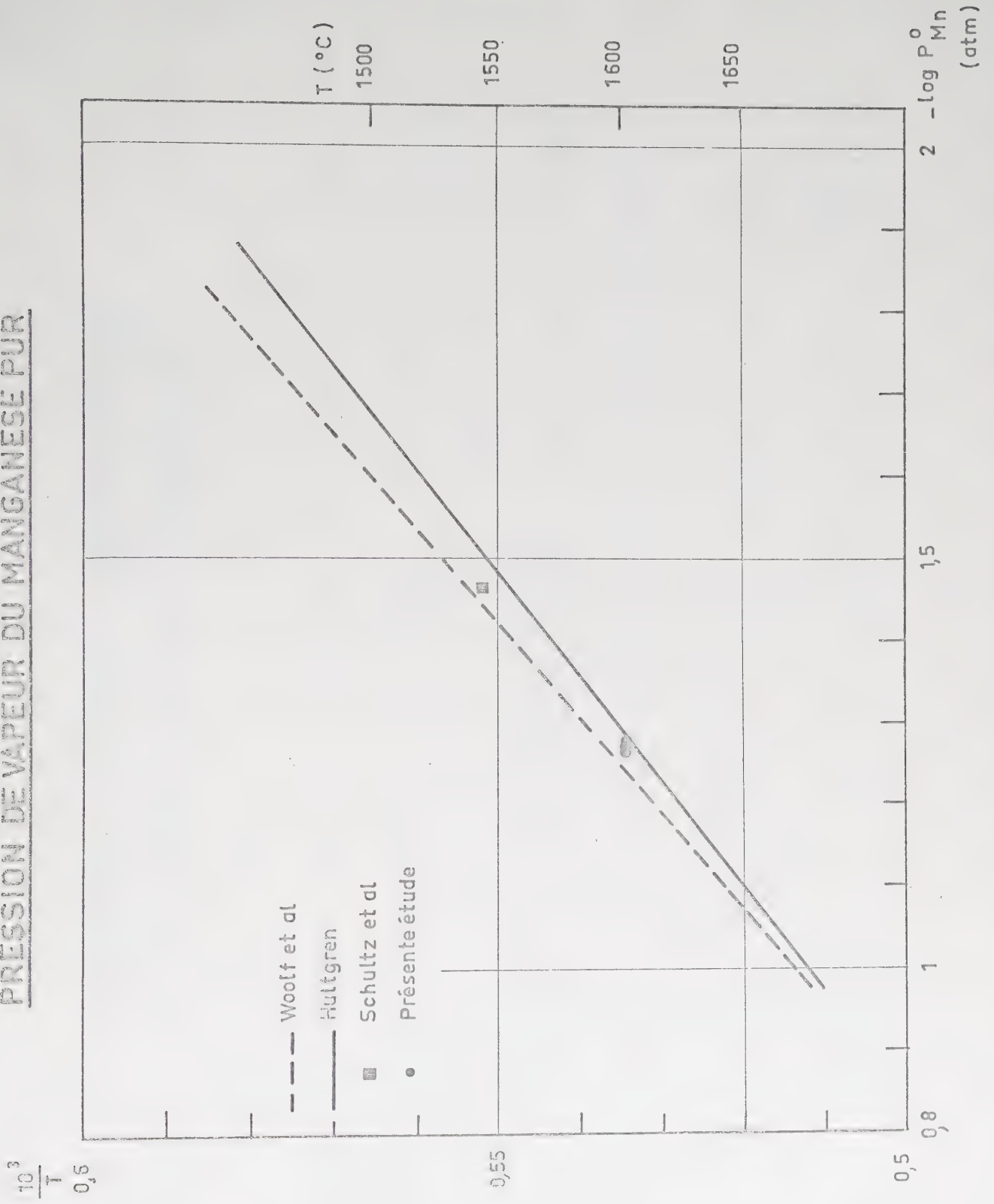


Fig:11

SYSTEME Fe-Mn 1873 K . SOLUTION DILUEE
ETUDE PAR ANALYSE DU CONDENSAT

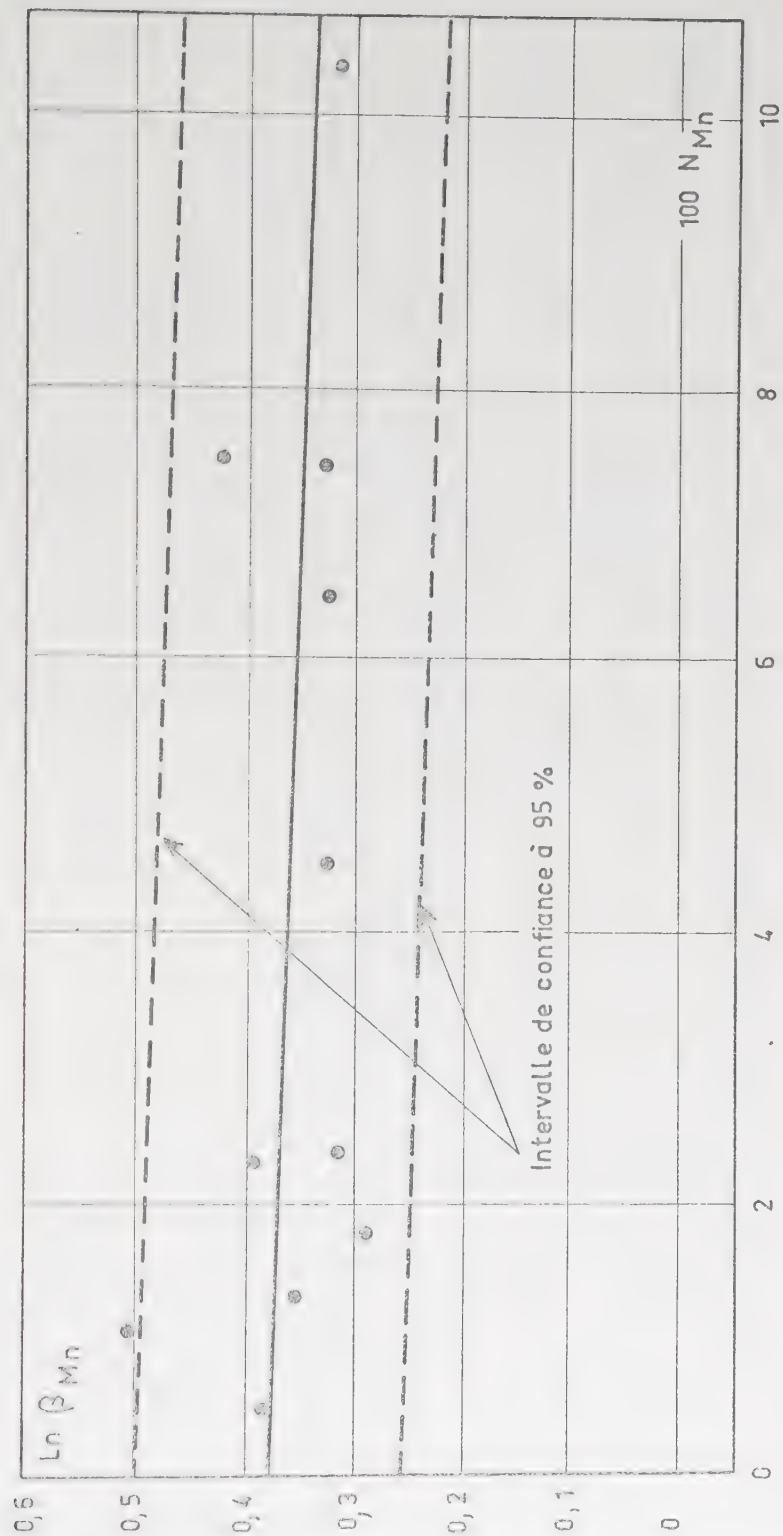
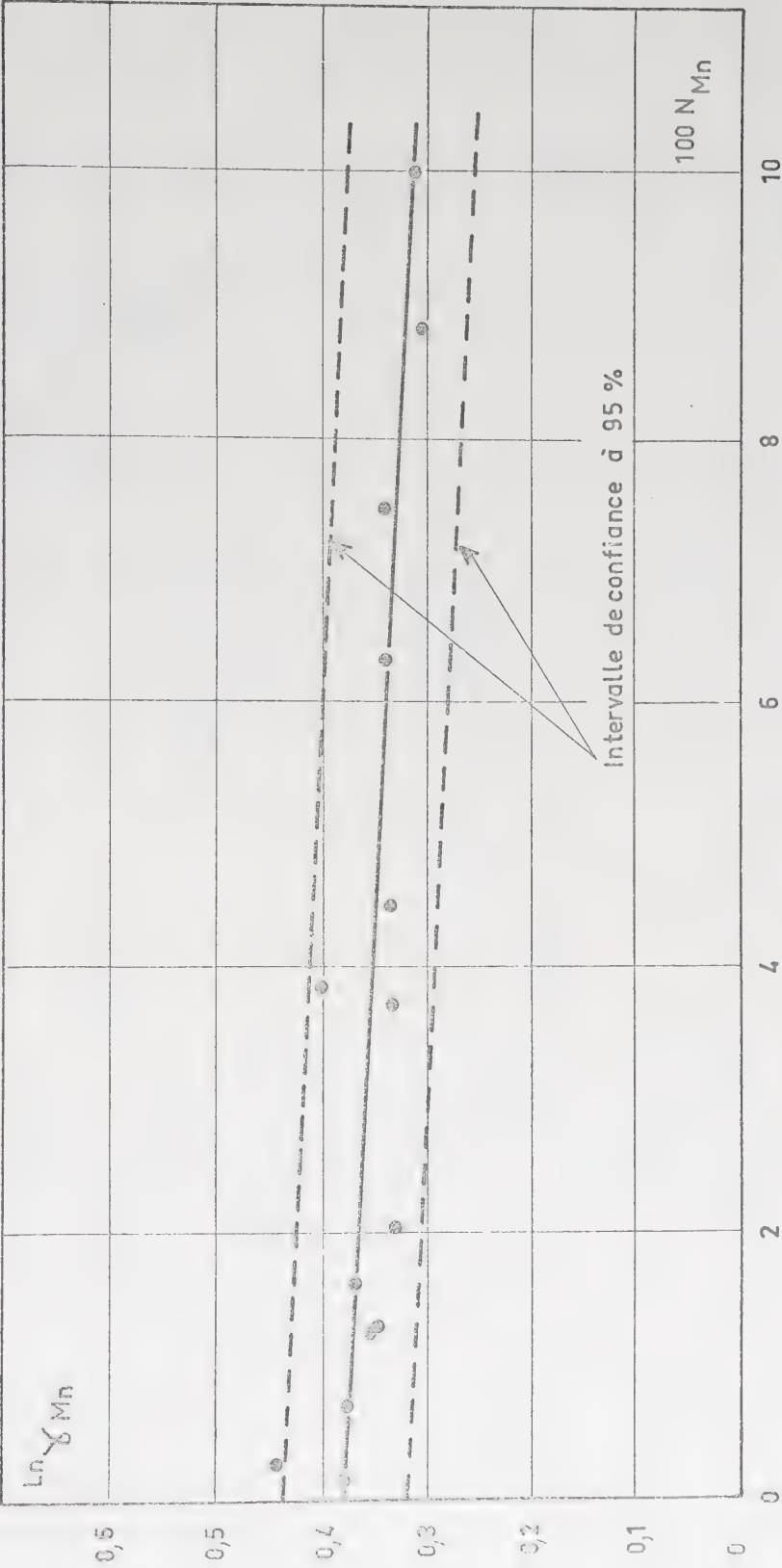


Fig:12

SYSTEME Fe-Mn 1873 K - SOLUTION DILUEE



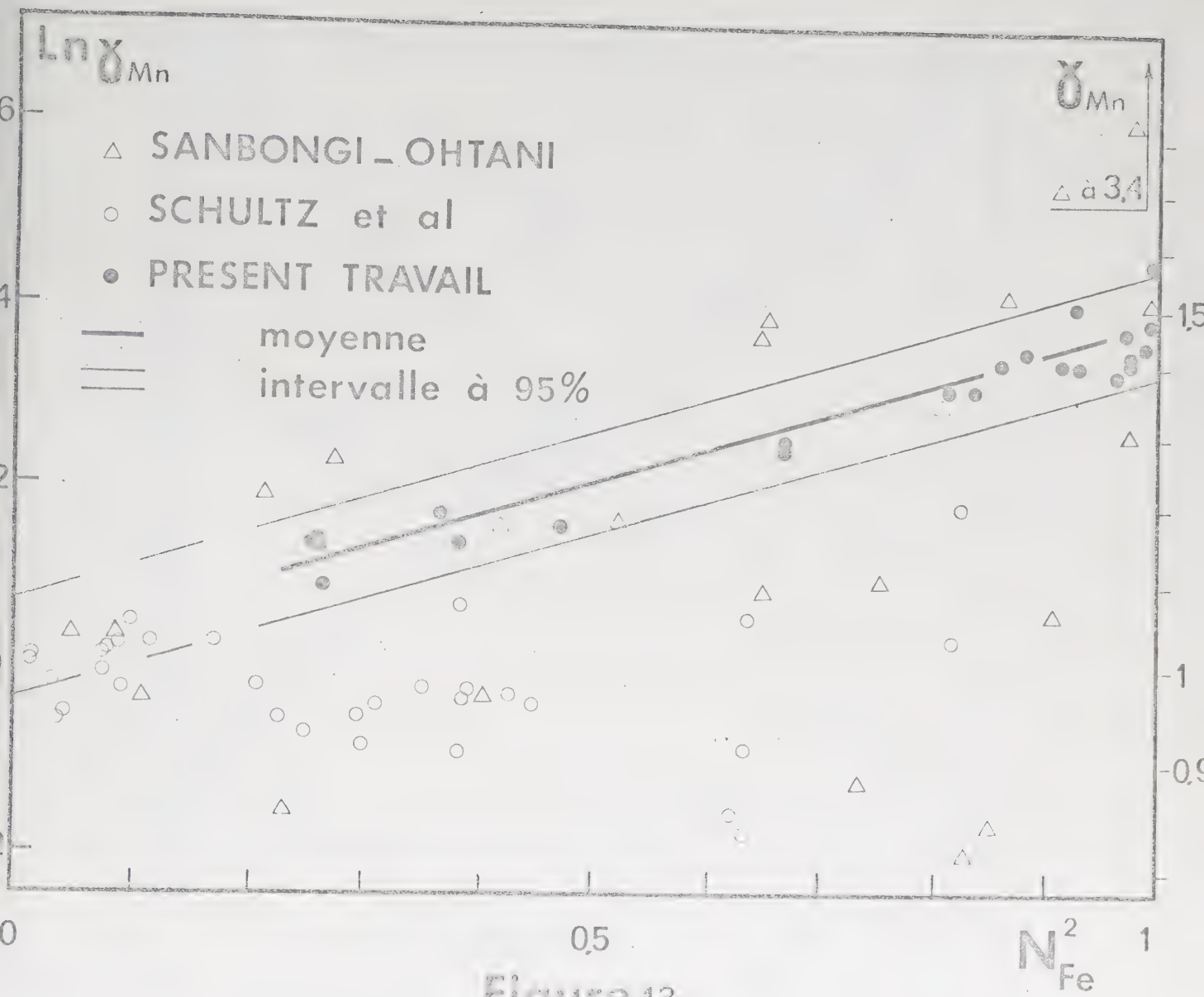


DIAGRAMME D'ACTIVITE Fe-Mn

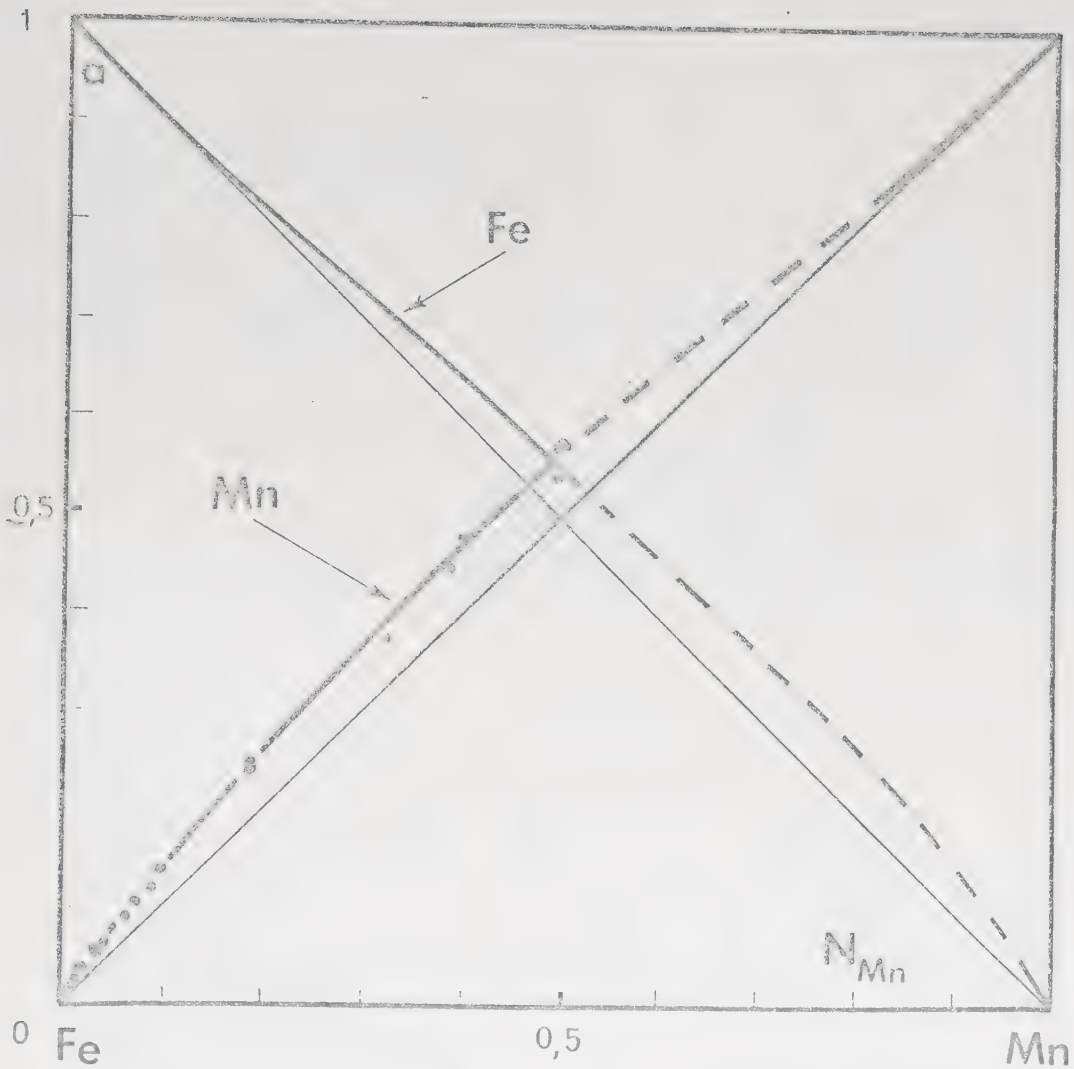


Figure 14

- Résultats expérimentaux
- Extrapolation

Domaine de confiance à 95 %
de la compilation de HULTGREN (5)

GRANDEURS DE MELANGE DE L'ALLIAGE Fe-Mn à 1873 K

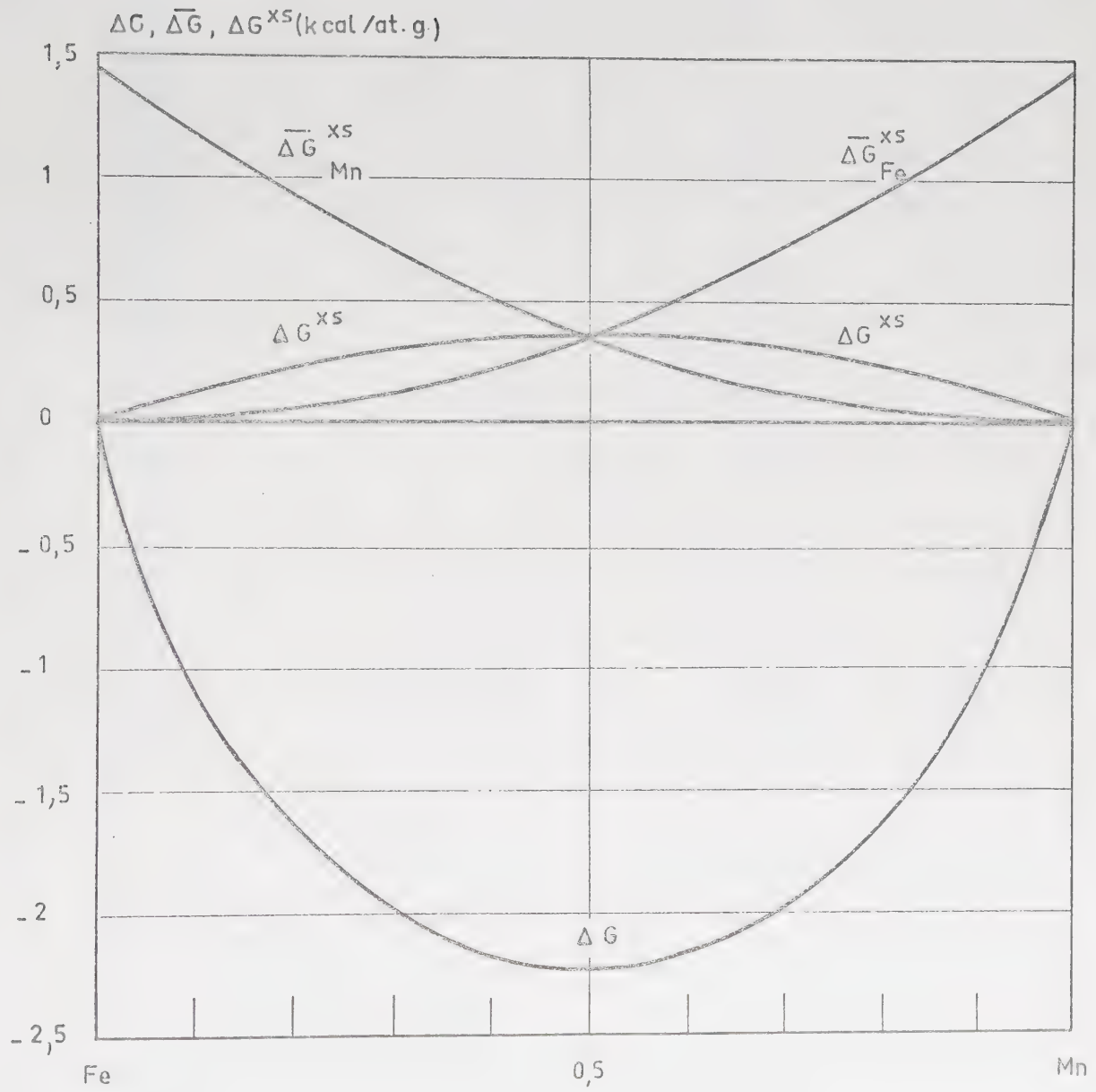
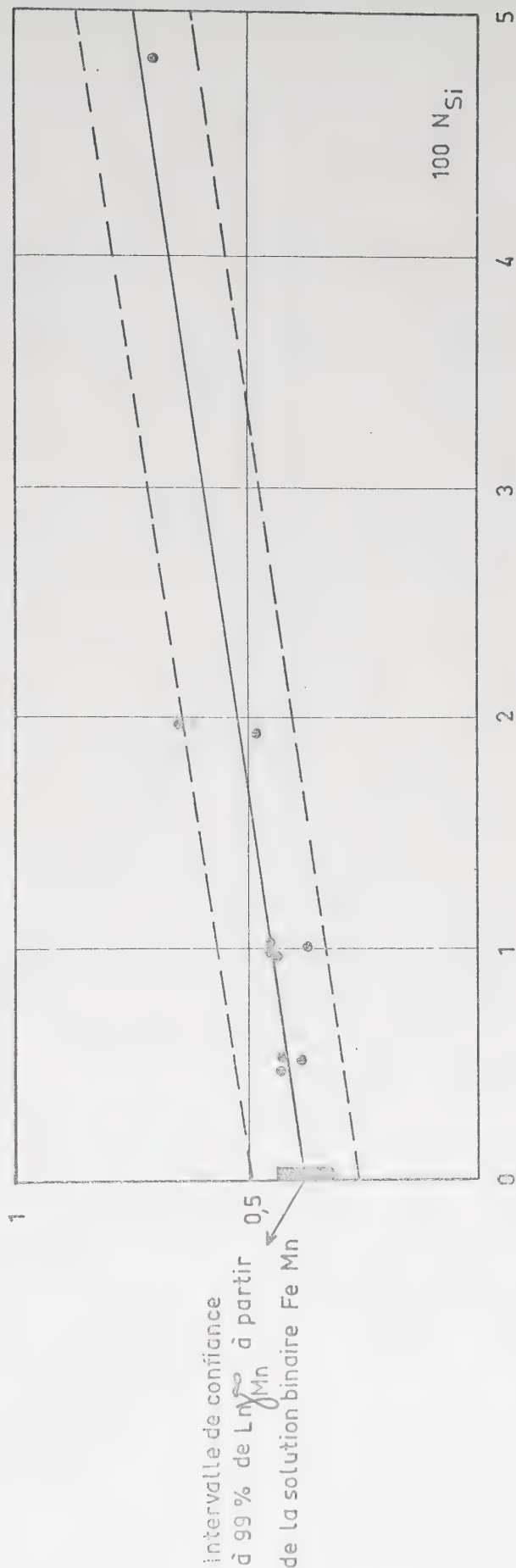


Fig: 16

SOLUTION Fe-Mn-Si DILUEE EN Mn et Si

$$B = \ln \gamma_{Mn} - \epsilon_{Mn}^{Mn} \cdot N_{Mn}$$



ACTIVITE DE Mn DILUE DANS Fe-Mn-Si

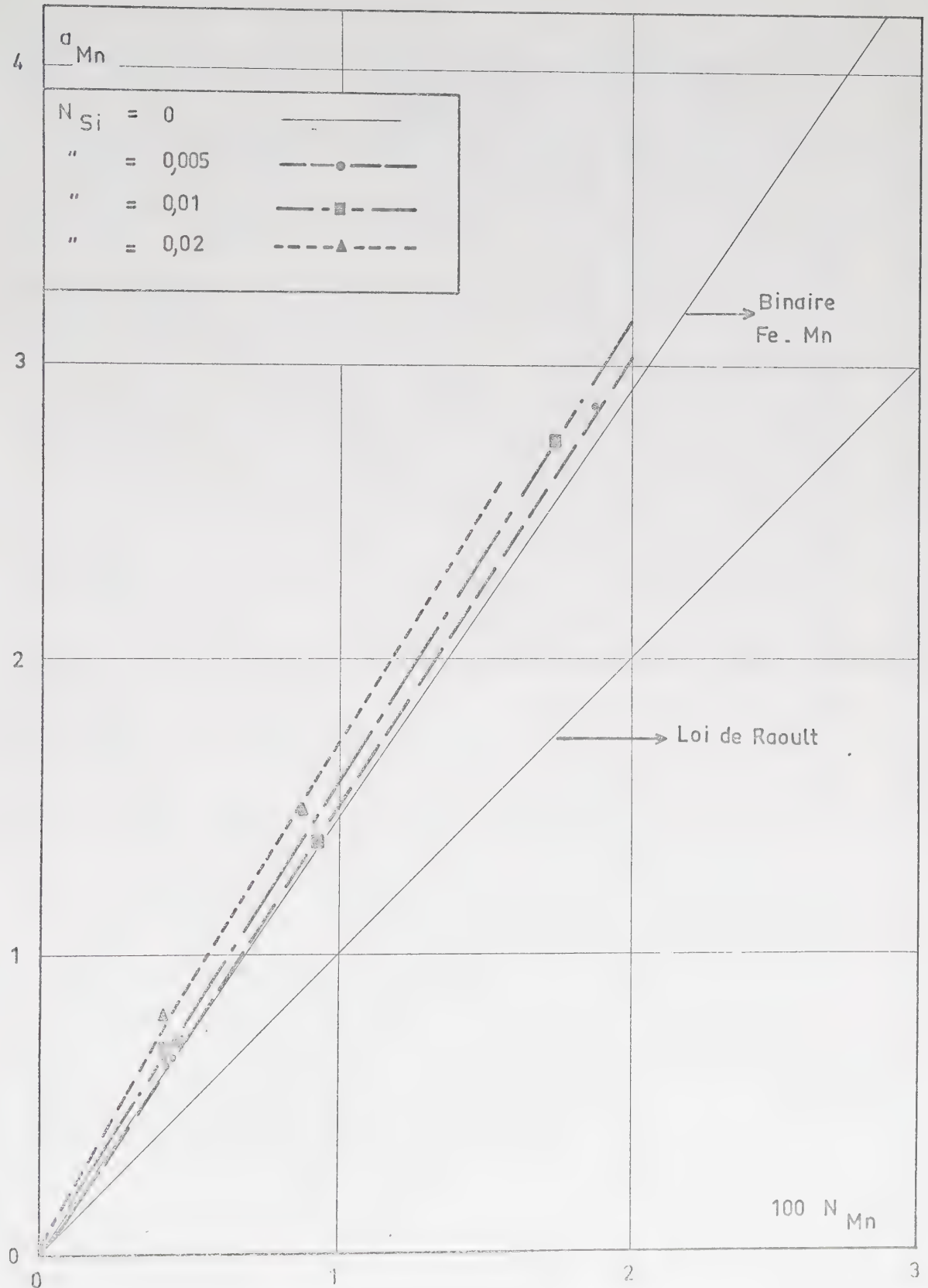


TABLEAU I

Composition-type d'un alliage Fe-Mn

Alliage n° 1045		
Fe	98,05 %	(*)
Mn	1,94 %	(*)
Al	< 0,001 %	
C	0,003 %	(*)
Cr	< 0,002 %	
Mo	< 0,001 %	
Ni	< 0,001 %	
O	0,0028 %	(*)
P	0,0010 %	
S	0,0070 %	
Si	0,002 %	
Ti	< 0,002 %	

Les analyses ont été obtenues à l'IRSID par spectrométrie d'émission, sauf celles marquées d'un (*) déterminées par voie chimique.

TABLEAU II

Enthalpie de vaporisation du manganèse à 298,25 K

Source	Année	Méthode	Domaine de mesure (K)	$\Delta H_{v, st, Mn}^0$ cal/at.g	Référence
BAUR-BRUNNER	1957	Point d'ébullition	1 587 - 1 987	68 220 ($\pm$ 500)	30
MC CABE-HUDSON	1957	Knudsen	1 075 - 1 235	67 110 ($\pm$ 200)	31
WOOLF - ZELLARS FOERSTER	1959	Entraînement	1 523 - 1 823	66 840 ($\pm$ 75)	7
BUTLER - MC CABE PAXION	1961	Knudsen	1 075 - 13335	67 270 ($\pm$ 100)	11
WIEDEMIEIER	1964	Torsion - Effusion	1 269 - 1 448	69 290 ($\pm$ 80)	32
PRATT-SPENCER	1966	Torsion - Effusion	1 248 - 1 620	68 160 ($\pm$ 20)	33
SCHULTZ - RIAZANCE PAYNE	1966	Entraînement	1 811	67 300	6
BOGATYREV GOLUBTSOV	1966	Knudsen	1 043 - 1 168	68 470 ($\pm$ 250)	34
SPENCER - PRATT	1967	Torsion - Effusion	1 250 - 1 550	68 095 ($\pm$ 400)	35
SMETANA - ENTNER NECKEL	1970	Torsion - Effusion	1 230 - 1 270	68 090 ($\pm$ 500)	36
PRESENTE ETUDE	1972	Entraînement	1 873	67 560 ($\pm$ 700)	

TABLEAU III

Mesure de la pression de vapeur de manganèse pur

N° essai	Volume de gaz (l)	Masse recueil- lie (mg)	Débit gaz (l/h)	T (K)	100 P ^o _{Mn} à T (K) (atm)	$\Delta H_{v,st,Mn}$ (cal/at.g)	100 P ^o _{Mn} à 1 873 K (atm)
MN 2	6,080	774,2	15	1 597	5,27	67 577	5,42
MN 3	4,685	619,5	6	1 601	5,46	67 579	5,42
MN 4	5,665	738,3	9	1 597	5,39	67 506	5,52

Valeurs moyennes : $\Delta H_{v,st,Mn} = 67\,560 \text{ cal/at.g}$

P^o_{Mn} à 1 873 K = 0,0545 atm

TABLEAU IV

Système Fe-Mn : Calcul du coefficient d'évaporation

sous atmosphère inerte $A_{\text{Mn Fe}}$

N° essai	T (° C)	T (K)	$100 N_{\text{Mn}}^2$	$100 N_{\text{Mn}}^V$	$A_{\text{Mn Fe}}$	$p_{\text{Mn}}^0 / p_{\text{Fe}}^0$	$\beta_{\text{Mn Fe}}$
46	1 613	1 886	2,376	95,36	844,4	616,2	1,380
47	1 608	1 881	1,793	93,86	837,2	628,4	1,332
48	1 602	1 875	0,505	82,39	924,2	646,6	1,425
50	1 602	1 875	1,116	92,37	1 072,7	646,6	1,659
51-	1 600	1 873	2,297	95,81	972,6	654,6	1,486
52	1 605	1 878	7,457	98,74	972,5	638,5	1,523
53	1 603	1 876	7,389	98,62	895,7	643,6	1,392
56	1 616	1 889	1,317	91,99	860,6	606,5	1,419
57	1 598	1 871	4,479	97,73	918,2	659,8	1,392
61	1 605	1 878	6,350	98,38	895,6	638,5	1,403
65	1 602	1 875	10,350	99,03	884,3	646,6	1,367

TABLEAU V

Résultats relatifs à la solution diluée Fe-Mn

N° essai	100 N _{Mn}	T (°C)	T (K)	p _{Mn} (10 ⁻² atm)	V _G (%)	Pt (atm)	m _{Mn} (mg)	P _{Mn} (10 ⁻² atm)	100 a _{Mn}	γ _{Mn}
V 54	0,178	1603	1876	5,373	84,93	1,02	26,4	0,0139	0,260	1,462
V 40	0,266	1599	1872	5,181	261,00	1,00	128,1	0,0216	0,416	1,564
V 39	0,710	1604	1877	5,403	515,00	1,00	665,7	0,0629	1,045	1,472
V 56	1,315	1616	1889	5,967	145,23	1,02	360,8	0,111	1,860	1,414
V 55	1,318	1602	1875	5,348	93,10	1,01	209,2	0,0992	1,855	1,407
V 37	1,609	1602	1875	5,348	245,00	1,03	681,2	0,125	2,340	1,454
V 43	2,048	1608	1881	5,582	301,00	1,08	1013,7	0,158	2,845	1,387
V 42	3,714	1607	1880	5,537	324,00	1,05	2031,3	0,288	5,206	1,402
V 58	3,830	1591	1864	4,869	92,60	1,01	583,5	0,279	5,734	1,497
V 57	4,479	1598	1871	5,158	98,50	1,02	716,6	0,325	6,302	1,407
V 61	6,350	1605	1878	5,460	83,00	1,01	928,5	0,492	9,004	1,418
V 52	7,457	1605	1878	5,460	106,80	1,05	1330,0	0,572	10,470	1,404
V 66	8,809	1603	1876	5,373	83,02	1,01	1224,0	0,647	12,033	1,366
V 65	9,997	1602	1875	5,348	87,01	1,01	1445,9	0,729	13,626	1,363

TABLEAU VI

Résultats relatifs aux solutions Fe-Mn telles que $0,1 < N_{Mn} < 0,5$

N° essai	100 N_{Mn}	T (°C)	T (K)	100 P_{Mn}^0 (10^{-2} atm)	V_C (%)	P_t (atm)	m_{Mn} (mg)	100 P_{Mn} (10^{-2} atm)	100 a_{Mn}	γ_{Mn}
H 4	18,49	1600	1873	5,221	10,00	1,00	284,9	1,241	23,77	1,285
H 12	18,61	1612	1885	5,777	10,00	1,01	312,5	1,365	23,67	1,272
H 5	31,93	1603	1876	5,381	10,00	1,01	461,3	2,001	37,20	1,165
H 6	38,72	1602	1875	5,342	10,00	1,01	550,2	2,378	44,52	1,150
H 13	40,07	1601	1874	5,281	8,48	1,01	495,5	2,351	47,76	1,192
H 11	49,58	1602	1875	5,308	5,00	1,00	332,8	2,851	53,88	1,088
H 9	49,56	1602	1875	5,329	10,17	1,01	723,3	3,052	57,29	1,156
H 10	49,69	1603	1876	5,350	10,00	1,01	710,8	3,059	57,02	1,148
H 8	49,92	1602	1875	5,325	6,62	1,00	475,0	3,059	57,48	1,152

TABLEAU VII

Activité du fer et du manganèse
dans le domaine de composition étudié

N_{Mn}	a_{Mn}	γ_{Mn}	a_{Fe}	γ_{Fe}	N_{Fe}
0,00	0,000	1,463	1,000	1,000	1,00
0,05	0,071	1,413	0,951	1,001	0,95
0,10	0,137	1,367	0,903	1,003	0,90
0,15	0,199	1,326	0,857	1,008	0,85
0,20	0,258	1,288	0,811	1,014	0,80
0,30	0,367	1,222	0,722	1,032	0,70
	($\pm 0,009$) [*]	($\pm 0,030$) [*]	($\pm 0,021$) [*]	($\pm 0,030$) [*]	
0,40	0,467	1,167	0,635	1,058	0,60
0,50	0,562	1,123	0,546	1,092	0,50

* Le demi-intervalle de confiance indiqué est égal à $t \cdot \sigma/\sqrt{n}$,
 σ étant la variance, n le nombre de déterminations et t le "t" de
 STUDENT-FISHER pour $n-2$ degrés de liberté correspondant à un niveau de
 confiance de 99 %.

TABLEAU VIII

Grandeurs partielles molaires relatives à l'alliage liquide Fe-Mn à 1873 K

N_{Mn}	Composant Mn Mn. (liq.) $\rightarrow$ Mn					Composant Fe Fe (liq.) $\rightarrow$ Fe				
	a_{Mn}	γ_{Mn}	$\overline{\Delta G}_{Mn}$ cal/at.g	$\overline{\Delta G}_{Mn}^{XS}$ cal/at.g	N_{Fe}	a_{Fe}	γ_{Fe}	$\overline{\Delta G}_{Fe}$ cal/at.g	$\overline{\Delta G}_{Fe}^{XS}$ cal/at.g	
0,00	0,000	1,47 ₆	- ∞	1450	1,00	1,000	1,000	0	0	
0,10	0,137	1,37 ₁	- 7396	1174	0,90	0,904	1,00 ₄	- 378	14	
0,20	0,257	1,28 ₆	- 5062	928	0,80	0,813	1,01 ₆	- 773	58	
0,30	0,363	1,21 ₁	- 3770	711	0,70	0,725	1,03 ₆	- 1198	130	
0,40	0,460	1,15 ₁	- 2888	522	0,60	0,638	1,06 ₄	- 1669	232	
0,50	0,552	1,10 ₃	- 2217	363	0,50	0,552	1,10 ₃	- 2217	363	
0,60	0,638	1,06 ₄	- 1669	232	0,40	0,460	1,15 ₁	- 2888	522	
0,70	0,725	1,03 ₆	- 1198	130	0,30	0,363	1,21 ₁	- 3770	711	
0,80	0,813	1,01 ₆	- 773	58	0,20	0,257	1,28 ₆	- 5062	928	
0,90	0,904	1,00 ₄	- 378	14	0,10	0,137	1,37 ₁	- 7396	1174	
1,00	1,000	1,00	- 0	0	0,00	0,000	1,47 ₆	- ∞	1450	

TABLEAU IX

Grandeurs intégrales relatives
à l'alliage liquide Fe-Mn à 1873K

N_{Mn}	ΔG cal/at.g	ΔG^{XS} cal/at.g	N_{Fe}
0,00	0	0	1,00
0,10	- 1080	130	0,90
0,20	- 1631	232	0,80
0,30	- 1970	304	0,70
0,40	- 2157	348	0,60
0,50	- 2217	363	0,50
0,60	- 2157	348	0,40
0,70	- 1970	304	0,30
0,80	- 1631	232	0,20
0,90	- 1080	130	0,10
1,00	0	0	0,00

TABLEAU X

Résultats relatifs aux alliages Fe-Mn-Si dilués en manganèse et silicium.

N° essai	100 N _{Si}	100 N _{Mn}	T (°C)	T (K)	V _G (μ)	m _{Mn} (g)	100 a _{Mn}	γ_{Mn}
T 18	0,484	0,440	1589	1862	80,14	0,0594	0,674	1,539
T 20	0,513	0,431	1598	1871	80,00	0,0603	0,636	1,475
T 3	0,522	1,883	1599	1872	90,50	0,3097	2,864	1,521
T 12	0,984	0,444	1596	1869	102,40	0,0820	0,692	1,561
T 7	1,003	0,942	1604	1877	90,07	0,1511	1,358	1,442
T 24	1,004	1,746	1600	1873	81,16	0,2697	2,742	1,571
T 19	1,040	0,432	1599	1872	69,88	0,0539	0,649	1,502
T 9	1,939	0,902	1605	1878	90,00	0,1640	1,462	1,620
T 16	1,973	0,408	1601	1874	100,15	0,0965	0,796	1,950
T 5	4,851	1,864	1600	1873	90,00	0,4063	3,756	2,015

A N N E X E A

CALCUL DU DIAGRAMME D'ACTIVITE DU SYSTEME X-Y, A UNE TEMPERATURE T_f ,
A PARTIR DE MESURES EFFECTUEES A UNE TEMPERATURE T_i

Connaissant les grandeurs de mélange du système X-Y à une température T_i où il est solide, on cherche à prévoir le diagramme d'activité de X-Y à une température T_f supérieure à la température de liquidus T_e (figure).

Nous disposons des grandeurs suivantes :

- a) courbes activité - composition pour X et Y à la température T_i ;
- b) courbes enthalpie de mélange - composition à la température T_i ;
- c) diagramme de phases du système X-Y en forme de fuseau.

Nous nous limiterons au calcul de l'activité de Y, sans pour autant restreindre la généralité du raisonnement.

Nous ferons les hypothèses suivantes :

- a) l'enthalpie de mélange du système X-Y ne varie pas avec la température entre T_i et T_e , température de l'équilibre liquide-solide à la composition donnée ;
- b) la solution liquide est régulière entre T_e et T_f .

Le raisonnement s'appuie sur le cycle thermodynamique présenté plus loin, avec les étapes suivantes :

- 1) $T = T_i$: l'activité de Y mesurée est $(a_Y^{S/S})_i$;
- 2) $T_i \ll T \ll T_e$: la variation de l'activité est connue par l'équation de GIBBS-HELMHOLTZ :

$$\frac{\partial \ln a_Y}{\partial T} = - \frac{\overline{\Delta H_Y}}{RT^2}, \text{ qui s'intègre en}$$

$$\ln \frac{(a_Y^{S/S})_e}{(a_Y^{S/S})_i} = \frac{\overline{\Delta H_Y}}{R} \left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T_i} \right)$$

Température	Fraction atomique	Réaction	Activité
T_i	N_Y^S	$Y_{\text{solide}} \longrightarrow Y_{\text{solide}}$	$(a_Y^{S/S})_i$
T_e	N_Y^S N_Y^L		$(a_Y^{S/S})_e$ $=$ $(a_Y^{L/S})_e$ $(a_Y^{L/L})_e$
T_f	N_Y^L	$Y_{\text{liquide}} \longrightarrow Y_{\text{liquide}}$	$(a_Y^{L/L})_f$

Note : $(a_Y^{\alpha/\beta})_\theta$ représente l'activité de Y à la température θ rapportée à l'état de référence β , l'alliage étant dans l'état α .

- 3) $T = T_e$: à l'équilibre, les activités dans le liquide et dans le solide ont même valeur (si elles sont rapportées au même état de référence).

$$(a_Y^{S/S})_e = (a_Y^{\ell/S})_e$$

On remarque que l'activité $(a_Y^{S/S})_e$ est relative à la formation d'une solution solide de composition N_Y^S alors que $(a_Y^{\ell/S})_e$ correspond à une solution liquide de composition N_Y^ℓ .

L'équation précédente peut s'écrire sous la forme identique :

$$(\gamma_Y^{S/S})_e \cdot N_Y^S = (\gamma_Y^{\ell/S})_e \cdot N_Y^\ell$$

- 4) $T = T_e$: changement d'état de référence.

La fusion de Y pur à une température T_e différente de la température de fusion T_m s'accompagne d'une variation d'enthalpie libre ΔG_e^f estimée par :

$$\Delta G_e^f \approx \Delta H_m^f \cdot \left(\frac{T_m - T_e}{T_m} \right)$$

ΔH_m^f étant l'enthalpie de fusion de Y à sa température de fusion T_m .

$$\ln (a_Y^{\ell/\ell})_e = \ln (a_Y^{\ell/S})_e - \frac{\Delta G_e^f}{RT_e}$$

- 5) $T_e \leq T \leq T_f$: la variation d'activité dans ce domaine est calculée par les équations de régularité de la solution liquide :

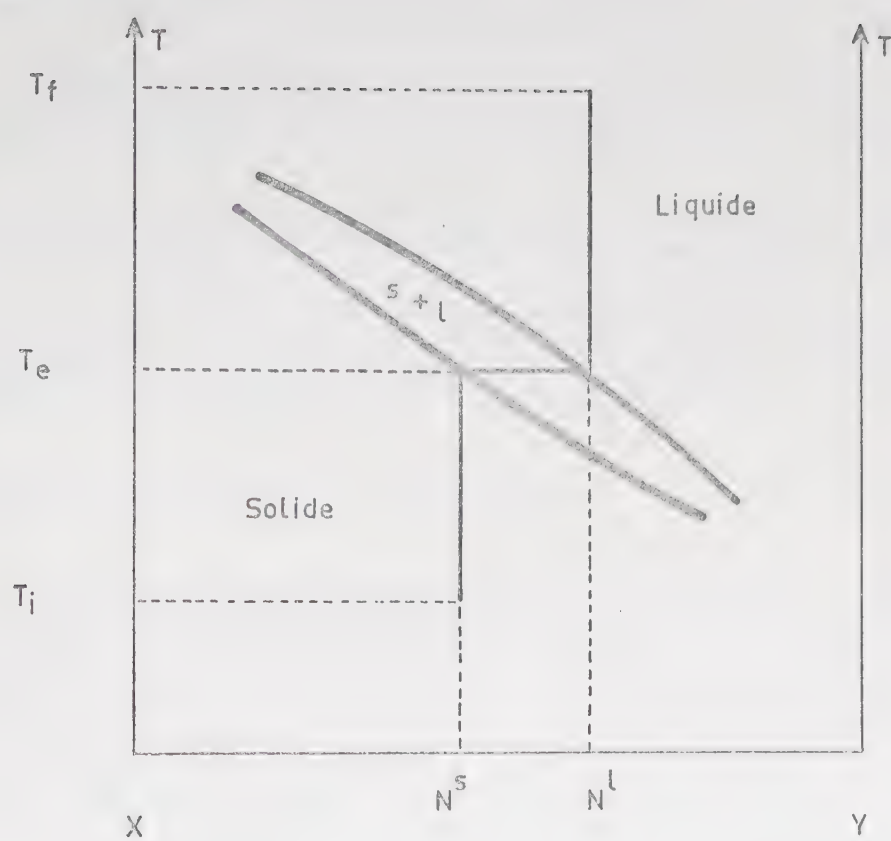
$$\ln (\gamma_Y^{\ell/\ell})_f = \frac{T_e}{T_f} \cdot \ln (\gamma_Y^{\ell/\ell})_e$$

ou

$$\ln (a_Y^{\ell/\ell})_f = \frac{T_e}{T_f} \cdot \ln (a_Y^{\ell/\ell})_e + \left(1 - \frac{T_e}{T_f} \right) \cdot \ln N_Y^\ell$$

L'équation finale permettant de calculer le diagramme d'activité à T_f à partir de celui relatif à T_i s'écrit :

$$\begin{aligned} \ln (a_Y^l/l)_f = & \frac{T_e}{T_f} \cdot \ln (a_Y^{S/S})_i + \left(\frac{T_i - T_e}{R \cdot T_i \cdot T_f} \right) \cdot \bar{\Delta H}_Y \\ & - \left(\frac{T_m - T_e}{R \cdot T_m \cdot T_f} \right) \cdot \Delta H_m^f + \left(1 - \frac{T_e}{T_f} \right) \ln N_Y^l \end{aligned}$$

PORTION DU DIAGRAMME DE PHASESSYSTEME HYPOTHETIQUE X-Y

ANNEXE B

INFLUENCE DE LA VITESSE DU GAZ SUR LES MESURES D'ENTRAÎNEMENT

Nous nous proposons d'étudier l'influence de la vitesse volumique du gaz porteur sur la composition de la phase gazeuse le long du parcours d'entraînement, c'est-à-dire, entre le point où le gaz porteur se charge en espèces évaporées et celui où ces dernières se condensent.

Pour plus de simplicité, nous n'envisagerons, ici, que l'évaporation d'un corps pur; il va de soi que les résultats que nous allons établir se transposent aisément au cas d'un alliage.

Le gaz porteur G pénètre en A dans la cellule d'évaporation et d'entraînement constituée d'un cylindre isotherme de rayon r (figure 1B).

Le corps pur étudié X est supposé réparti sur les parois de la cellule, entre A et B, ceci pour faciliter la résolution des équations. Le gaz G, chargé en vapeur X, circule de B jusqu'au point C où nous faisons l'hypothèse supplémentaire que X se condense en bloc.

1. SATURATION DU GAZ PORTEUR - $l \leq x \leq 0$

Un bilan matière de l'espèce X dans une tranche d'épaisseur dx comprise entre A et B permet d'écrire l'égalité :

$$\underbrace{V \cdot dC_X}_{\text{convection}} = \underbrace{2 \pi r \cdot \dot{n}_X}_{\text{production de X}} \cdot dx \quad [I]$$

avec :

- V : vitesse volumique d'ensemble du gaz,
- C_X : concentration molaire de X,
- dC_X : variation de C_X entre x et $x + dx$,
- $\dot{n}_X$: vitesse d'évaporation de X en moles par unité de surface et de temps.

Nous négligeons ici le flux de diffusion de X par rapport aux flux de convection et de production par évaporation.

La vitesse évaporation $\dot{n}_X$ est de la forme :

$$\dot{n}_X = \alpha \cdot (P_X^0 - P_X) \quad [II]$$

α : coefficient d'évaporation,

P_X^0 : pression de vapeur de X pur,

P : pression partielle de X dans la vapeur.

La vapeur étant assimilée à un mélange de gaz parfaits, les concentrations molaires sont reliées aux pressions partielles par l'équation d'état:

$$P_X = C_X RT \quad [III]$$

R : constante des gaz parfaits,

T : température absolue.

L'équation [I] devient alors :

$$\frac{dP_X}{P_X^0 - P_X} = \frac{R \cdot T \cdot 2 \pi r \cdot \alpha}{V} \cdot dx \quad [IV]$$

L'intégration avec la condition limite, $P_X = 0$ pour $x = -\ell$ conduit à

$$P_X = P_X^0 \left[1 - e^{-\frac{2\pi r \cdot \alpha \cdot R \cdot T (x + \ell)}{V}} \right] \quad [V]$$

À l'extrémité de la zone de saturation, point B, la pression partielle de X a pour valeur : P_X^B ,

$$P_X^B = P_X^0 \left[1 - e^{-\frac{K_s}{V}} \right] ; \quad K_s = 2 \pi r \cdot \alpha \cdot \ell \cdot R \cdot T \quad [VI]$$

Pour obtenir une bonne saturation du gaz porteur, c'est-à-dire P_X^B voisine de P_X^0 , on choisira donc une vitesse telle que le terme exponentiel de [VI] devienne négligeable devant 1, c'est-à-dire une vitesse peu élevée.

2. DIFFUSION DU GAZ CHARGE EN VAPEUR X : $0 \leq x \leq \lambda$

En régime permanent, le flux ϕ_X de l'élément X se conserve entre B et C où X se condense en bloc; il est la somme d'un flux de convection dû au mouvement d'ensemble et d'un flux de diffusion,

$$\phi_X = \underbrace{\frac{V}{\pi r} \cdot C_X}_{\text{convection}} + \underbrace{D \cdot \frac{dC_X}{dx}}_{\text{diffusion}} \quad [VII]$$

D étant le coefficient d'interdiffusion de X dans G.

Φ_X étant constant, l'intégration de l'équation précédente est possible avec la condition limite exprimant la condensation de X en C d'abscisse λ :

$$C_X = 0 \text{ pour } x = \lambda$$

$$C_X = \frac{\pi r^2}{V} \cdot \Phi_X \cdot \left[1 - e^{-\frac{V(\lambda - x)}{\pi r^2 D}} \right] \quad \text{[VIII]}$$

Pour $x = 0$, au point B :

$$C_X^B = \frac{\pi r^2}{V} \cdot \Phi_X \cdot \left[1 - e^{-K_D \cdot V} \right] \quad \text{avec } K_D = \frac{\lambda}{\pi r^2 D} \quad \text{ou} \quad \text{[IX]}$$

$$P_X^B = \frac{\pi r^2}{V} \cdot \Phi_X \cdot \left[1 - e^{-K_D \cdot V} \right] \cdot R \cdot T \quad \text{[X]}$$

P_X^B étant la valeur de la pression partielle de X pour $x = 0$ calculée par [VI].

3. INFLUENCE DE LA VITESSE V

La combinaison des équations [X] et [VI] permet de relier le flux Φ_X à la vitesse V par :

$$\Phi_X = \frac{P_X^O \cdot V}{\pi r^2 R T} \cdot \left[\frac{1 - e^{-\frac{K_S}{V}}}{1 - e^{-K_D \cdot V}} \right] \quad \text{[XI]}$$

De plus le flux Φ_X est lié à la pression partielle de X effectivement mesurée P_X^m par l'équation d'état des gaz parfaits :

$$\Phi_X \cdot \pi r^2 = \frac{P_X^m \cdot V}{R T} \quad \text{[XII]}$$

D'où :

$$P_X^m = P_X^O \cdot \left[\frac{1 - e^{-\frac{K_S}{V}}}{1 - e^{-K_D \cdot V}} \right] \quad \text{[XIII]}$$

Les équations [XI] et [XIII] vont servir de base à la discussion de l'influence de la vitesse V sur les résultats.

Nous envisageons 3 cas :

a) V est très faible : $V \rightarrow 0$.

Un développement limité au 1er ordre du dénominateur des équations précédentes, nous donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_X^o = \frac{P_X^o}{\pi r^2 \cdot RT \cdot K_D} \\ P_X^{mo} = \frac{P_X^o}{V \cdot K_D} \end{array} \right.$$

Dans ce cas, le gaz porteur est évidemment saturé, mais le transport est assuré en majeure partie par diffusion et non par entraînement ; la valeur de pression de vapeur ainsi mesurée P_X^{mo} dépend de la vitesse du gaz, de façon exponentielle (figure 2B) et reste supérieure à P_X^o .

b) V est très grande : $V \rightarrow \infty$

Un développement limité au premier ordre du numérateur de [XI] et [XIII] fournit les valeurs limites :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_X^\infty = \frac{P_X^o \cdot K_s}{\pi r^2 RT} \\ P_X^{m\infty} = P_X^o \cdot \frac{K_s}{V} \end{array} \right.$$

Le flux de X tend vers une valeur constante, fixée par la vitesse d'évaporation seule, et le gaz porteur n'étant plus saturé en X, la valeur de la pression de vapeur ainsi mesurée $P_X^{m\infty}$ l'est par défaut.

c) Domaine de vitesses intermédiaires

Il existe une plage de vitesses où les termes exponentiels des équations [XI] et [XIII] peuvent être négligés devant 1. Le flux de X est alors proportionnel à V et la pression de vapeur mesurée indépendante de V.

L'expérimentateur aura soin de se placer dans ces conditions et choisira d'effectuer les mesures dans ce domaine dont les équations précédentes permettent d'estimer les limites V_1 et V_2 ,

$$\left\{ \begin{array}{l} V_1 \approx \frac{1}{K_D} \\ V_2 \approx K_S \end{array} \right. \quad V_1 \ll V \ll V_2$$

Généralement cette plage de vitesses couvre une étendue assez importante allant de $50 \text{ cm}^3/\text{mn}$ à plusieurs centaines de cm^3/mn (mesurés dans les conditions normales).

On peut noter que l'hypothèse faite pour écrire l'équation / 1 / où nous néglignons le flux de diffusion s'avère justifiée, puisque la saturation du gaz ne devient un problème que pour les fortes vitesses où justement la part prise par la diffusion tend à diminuer fortement.

SCHEMA DE LA CELLULE D'EVAPORATION
ET D'ENTRAINEMENT

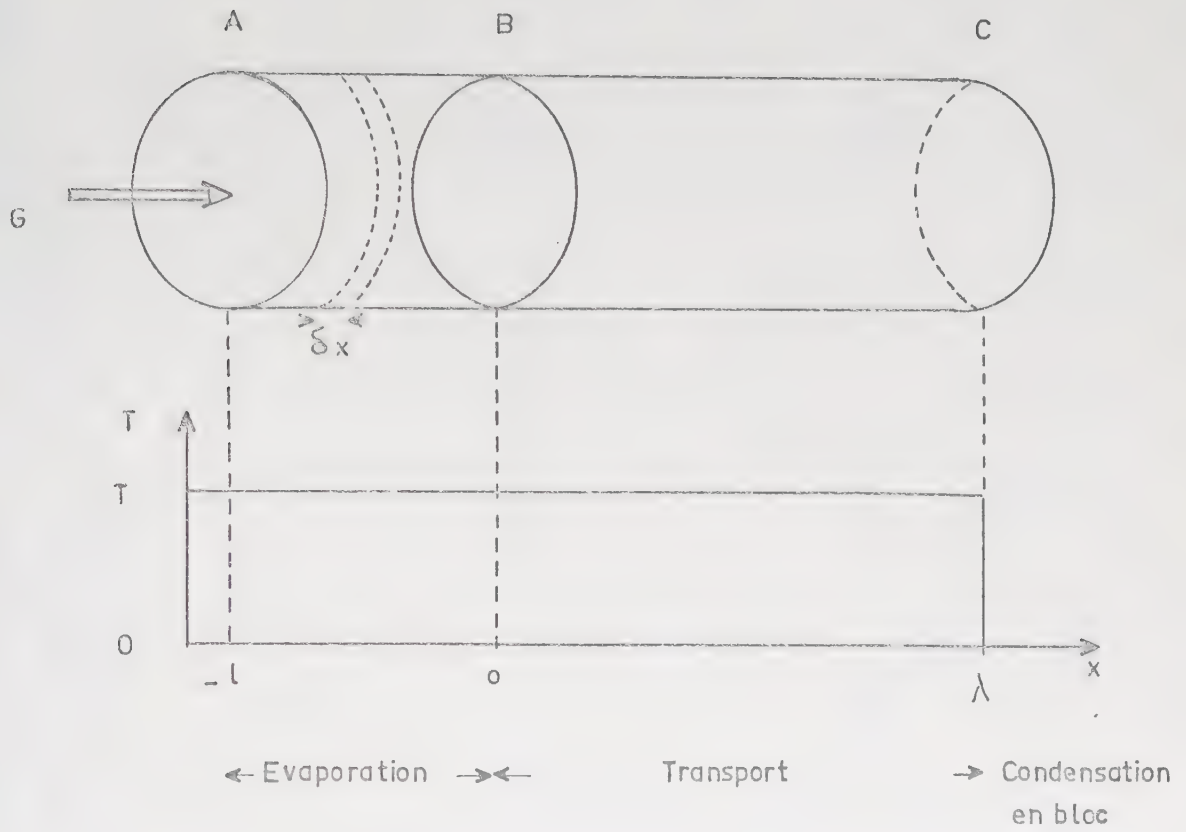
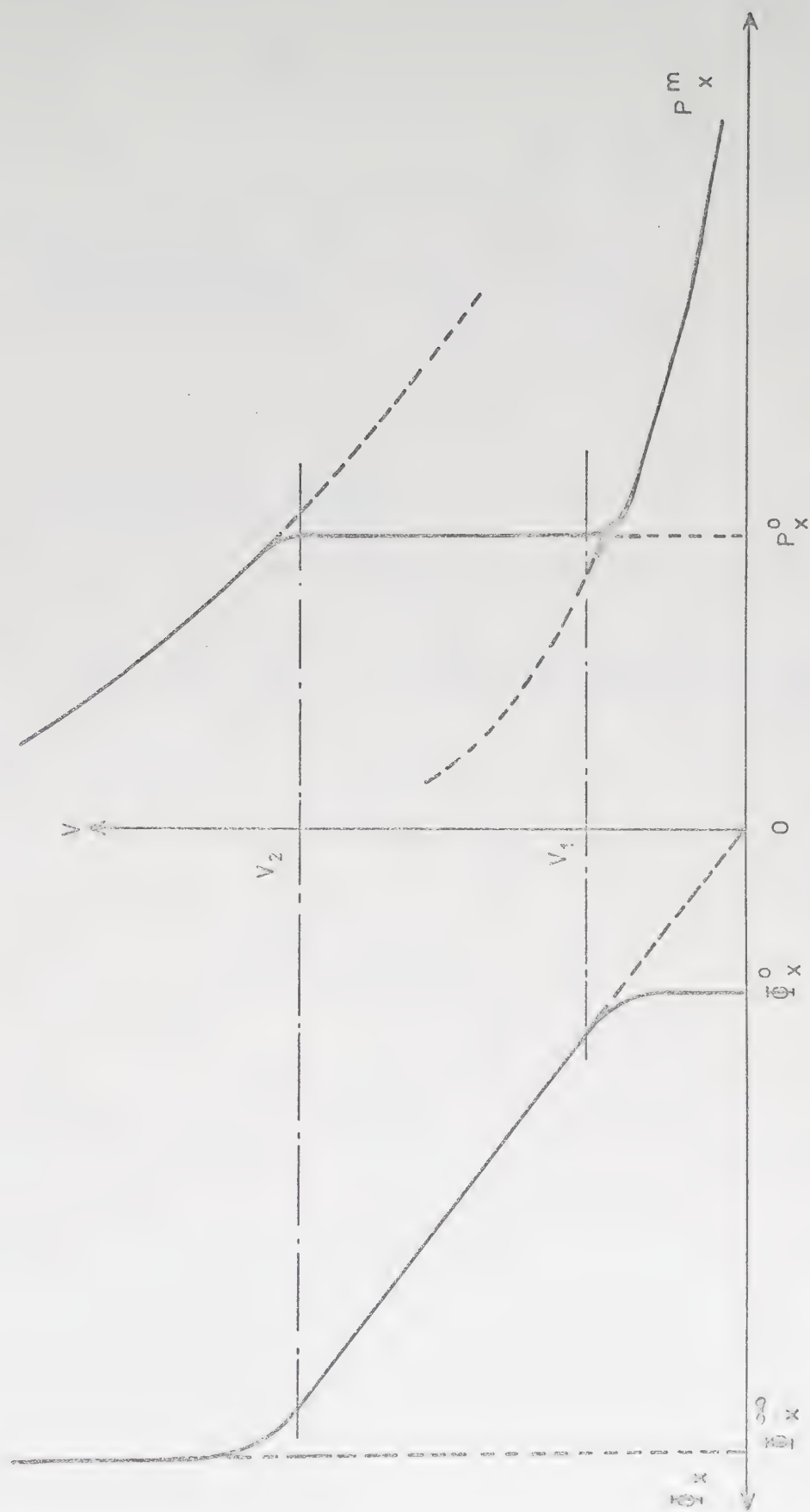


Fig: 2B

INFLUENCE DE LA VITESSE DES GAZ SUR LES PRESSIONS

MESUREES PAR ENTRAINEMENT



ANNEXE C

REPRESENTATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES
D'UNE SOLUTION METALLIQUE DILUEE

1. Critères de cohérence thermodynamique

Considérons une solution métallique binaire X-Y, à la température constante T.

Tout formalisme permettant de représenter les grandeurs thermodynamiques de la solution devra, pour être cohérent et correct, satisfaire à deux conditions :

- l'équation de GIBBS-DUHEM :

$$N_X \cdot d\ln \gamma_X + N_Y \cdot d\ln \gamma_Y = 0$$

- les conditions aux limites :

$$\begin{array}{ll} \text{si } N_X \rightarrow 0 & \left\{ \begin{array}{ll} \gamma_X \rightarrow \gamma_X^\infty & \text{loi de HENRY} \\ \gamma_Y \rightarrow 1 & \text{loi de RAOULT} \end{array} \right. \\ \\ \text{si } N_Y \rightarrow 0 & \left\{ \begin{array}{ll} \gamma_Y \rightarrow \gamma_Y^\infty & \text{loi de HENRY} \\ \gamma_X \rightarrow 1 & \text{loi de RAOULT} \end{array} \right. \end{array}$$

où : N_X et N_Y sont les fractions molaires de X et de Y,

γ_X et γ_Y les coefficients d'activité de X et Y,

γ_X^∞ et γ_Y^∞ les coefficients d'activité à dilution infinie respectivement de X et de Y.

La manière la plus générale de décrire le comportement des deux constituants d'une solution X-Y est de développer le logarithme du coefficient d'activité en série polynômiale de la forme :

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_X &= \sum_{P=1}^{\infty} \frac{1}{P} \omega_{XYP} \cdot N_Y^P + \omega_{XYO} \end{aligned} \right\} \quad [I]$$

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_Y &= \sum_{P=1}^{\infty} \frac{1}{P} \omega_{YXP} \cdot N_X^P + \omega_{YXO} \end{aligned} \right\} \quad [II]$$

L'application de la loi de RAOULT à chacune des extrémités du système X-Y entraîne que :

$$\omega_{XYO} = \omega_{YXO} = 0 \quad [III]$$

D'autre part, l'application de la relation de GIBBS-DUHEM montre que si les équations [I] et [II] sont valables dans tout le domaine de composition ou dans un domaine de concentration fini non nul,

$$\omega_{XYI} = \omega_{YXI} = 0 \quad [IV]$$

soit :

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_X &= \sum_{P=2}^{\infty} \frac{1}{P} \cdot \omega_{XYP} \cdot N_Y^P \end{aligned} \right\} \quad [V]$$

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_Y &= \sum_{P=2}^{\infty} \frac{1}{P} \cdot \omega_{YXP} \cdot N_X^P \end{aligned} \right\} \quad [VI]$$

On retrouve les équations générales proposées par MARGULES.

2. Développement au 1er ordre

WAGNER (20), en ne considérant que les domaines où l'un des constituants est très dilué, a proposé une représentation limitée au premier ordre, en définissant un paramètre d'interaction binaire :

ϵ_Y^Y de Y dilué dans X :

$$\left\{ \begin{aligned} \ln \gamma_Y &= \ln \gamma_Y^{\infty} + \epsilon_Y^Y \cdot N_Y \quad \text{pour Y dilué dans X} \end{aligned} \right. \quad [VII]$$

$$\left\{ \begin{aligned} \ln \gamma_X &= 0 \end{aligned} \right. \quad [VIII]$$

L'application de l'équation de GIBBS-DUHEM qui se traduit par la relation [IV], montre que les équations de WAGNER ne sont cohérentes du point de vue thermodynamique que si, $N_Y = 0$ ou $N_X = 0$, c'est-à-dire en deux

points seulement du diagramme X-Y. En fait, l'expérience montre que le formalisme de WAGNER reste valable dans un domaine de concentration fini non nul d'étendue variable selon les systèmes considérés, ce qui explique l'importance de son utilisation.

3. Développement au 2ème ordre

3.1. Solution régulière

L'équation [IV] montre que pour toute représentation polynômiale du logarithme du coefficient d'activité, l'ordre le plus faible sera 2.

De nombreux auteurs proposent un développement limité au 2ème ordre du type :

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_X &= \omega_{XY1} \cdot N_Y + \frac{1}{2} \omega_{XY2} \cdot N_Y^2 \\ \ln \gamma_Y &= \omega_{YX1} \cdot N_X + \frac{1}{2} \omega_{YX2} \cdot N_X^2 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{[IX]} \\ \text{[X]} \end{array}$$

D'après la relation [IV]

$$\omega_{XY1} = \omega_{YX1} = 0 \quad \text{[IV]}$$

On peut par ailleurs montrer simplement que :

$$\omega_{XY2} = \omega_{YX2} \quad \text{[XI]}$$

$$\left. \begin{aligned} \text{D'où :} \\ \ln \gamma_X &= \frac{1}{2} \omega_{XY2} \cdot N_Y^2 \\ \ln \gamma_Y &= \frac{1}{2} \omega_{YX2} \cdot N_X^2 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{[XI]} \\ \text{[XII]} \end{array}$$

On retrouve ainsi les équations obtenues par HILDEBRAND pour les solutions (qu'il appelle "régulières") dont l'entropie du mélange est idéale.

Les équations [XI] et [XII] s'écrivent également :

$$\left. \begin{aligned} \log \gamma_X &= \frac{\omega_{XY2}}{2.2,303} \cdot N_Y^2 \\ \log \gamma_Y &= \frac{\omega_{YX2}}{2.2,303} \cdot N_X^2 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{[XIV]} \\ \text{[XV]} \end{array}$$

Le facteur $\frac{\omega_{XY2}}{2.2,303}$ n'est autre que la fonction de DARKEN :

$$\alpha_{XY} = \frac{\omega_{XY2}}{2.2,303} = \frac{\log \gamma_X}{(1 - N_X)^2} \quad [\text{XVI}]$$

Nous obtenons ainsi les relations habituelles relatives à la solution régulière :

$$\left. \begin{aligned} \log \gamma_X &= \alpha_{XY} \cdot N_Y^2 \\ \log \gamma_Y &= \alpha_{YX} \cdot N_X^2 \end{aligned} \right\} \quad \begin{aligned} & \text{avec } \alpha_{XY} = \alpha_{YX} = \alpha \\ & \quad \quad \quad [\text{XVIII}] \end{aligned} \quad [\text{XVII}]$$

Si l'on examine les données thermodynamiques des alliages binaires à la lumière des équations [XVII] et [XVIII], on constate que peu de systèmes entrent dans la catégorie des solutions régulières.

Pourtant, des expressions de ce type qui ne sont valables, rappelons-le, que si elles s'appliquent sur l'ensemble du système binaire, peuvent représenter d'une manière satisfaisante les écarts à l'idéalité dans des domaines de concentrations relativement étendus à partir de la solution diluée.

3.2. Formalisme de DARKEN

Cette constatation est à la base du travail de DARKEN (25), qui introduit un formalisme quadratique pour représenter les solutions binaires.

Considérons un système binaire X-Y dans le domaine des solutions diluées en Y;

Si on suppose que le solvant X suit dans cette région une loi du type :

$$\log \gamma_X = \alpha N_Y^2 \quad [\text{XIX}]$$

l'équation de DARKEN permet d'exprimer le coefficient d'activité du soluté Y en fonction du même paramètre α :

$$\log \gamma_Y = \alpha N_X^2 + K \quad [\text{XX}]$$

K étant une constante d'intégration.

Les systèmes d'équations [XVII] + [XVIII] et [XIX] + [XX] ne sont évidemment pas identiques tant que $K \neq 0$. Rappelons également que K est identiquement nul, si l'équation [XIX] est applicable au système binaire entier, c'est-à-dire, si celui-ci est régulier.

DARKEN (25) a montré que pour un grand nombre de solutions, même si l'équation [XIX] est valable dans un domaine de composition étendu à partir de la solution diluée, mais ne convient pas à tout le domaine, la constante K a une valeur non nulle.

La valeur de la constante K s'obtient aisément par passage à la limite, quand $N_X \rightarrow 1$.

Si $N_X \rightarrow 1$, le solvant X suit la loi de RAOULT et $\gamma_X \rightarrow 1$

Simultanément, le soluté Y suit la loi de HENRY et $\gamma_Y \rightarrow \gamma_Y^\infty$

[XX] devient alors :

$$\left[\log \gamma_Y \right]_{N_X \rightarrow 1} = \log \gamma_Y^\infty = \alpha_{XY} + K \quad [XXI]$$

En éliminant K entre [XX] et [XXI], il vient :

$$\log \gamma_Y = \log \gamma_Y^\infty + \alpha_{XY} (N_X^2 - 1) \quad [XXII]$$

$$\log \gamma_X = \alpha_{XY} N_Y^2 \quad [XXIII]$$

Ces deux équations définissent la représentation des solutions diluées, proposée par DARKEN (25). D'après son auteur, ce formalisme peut être utilisé jusqu'à des concentrations assez élevées en soluté. D'autre part, nous avons vu qu'il est cohérent du point de vue thermodynamique, puisqu'il satisfait à la relation de GIBBS-DUHEM, et aux lois de RAOULT, pour le solvant, et de HENRY, pour le soluté.

4 . Comparaison entre les représentations de WAGNER et de DARKEN

Nous disposons maintenant de deux méthodes pour représenter les solutions binaires diluées : la méthode de WAGNER qui définit un coefficient d'interaction binaire ϵ_Y^Y qui n'est valable - en toute rigueur - que pour décrire une solution infiniment diluée en Y, et la méthode de DARKEN qui introduit le coefficient quadratique α_{XY} utilisable jusqu'à des dilutions moins élevées. Les domaines de validité des deux méthodes se chevauchent donc dans les régions de grande dilution, et il est intéressant d'y comparer leurs résultats. Dans une telle région, nous pouvons écrire pour le soluté Y :

$$\log \gamma_Y = \log \gamma_Y^\infty + \alpha_{XY} \cdot (N_X^2 - 1) \text{ ou} \quad [XXIV]$$

$$\log \gamma_Y = \log \gamma_Y^\infty + \alpha_{XY} \cdot (N_Y^2 - 2 N_Y) \quad [XXV]$$

Par définition du coefficient d'interaction binaire :

$$\epsilon_Y^Y = \lim_{N_X \rightarrow 1} \left[\frac{\partial \ln \gamma_Y}{\partial N_Y} \right] \quad [XXVI]$$

En appliquant l'équation [XXVI] à l'équation [XXV] limitée au premier ordre, il vient :

$$\epsilon_Y^Y = - 2,303 \cdot 2 \alpha_{XY} \quad [XXVII]$$

Sur la figure, nous avons schématisé les deux modes de représentation étudiés, pour une solution binaire hypothétique X-Y diluée en Y.

Pour comparer facilement les deux formalismes, dont l'un représente le logarithme népérien du coefficient d'activité et l'autre le logarithme décimal, nous avons écrit l'équation [VII] de définition du coefficient d'interaction de WAGNER, de la manière suivante :

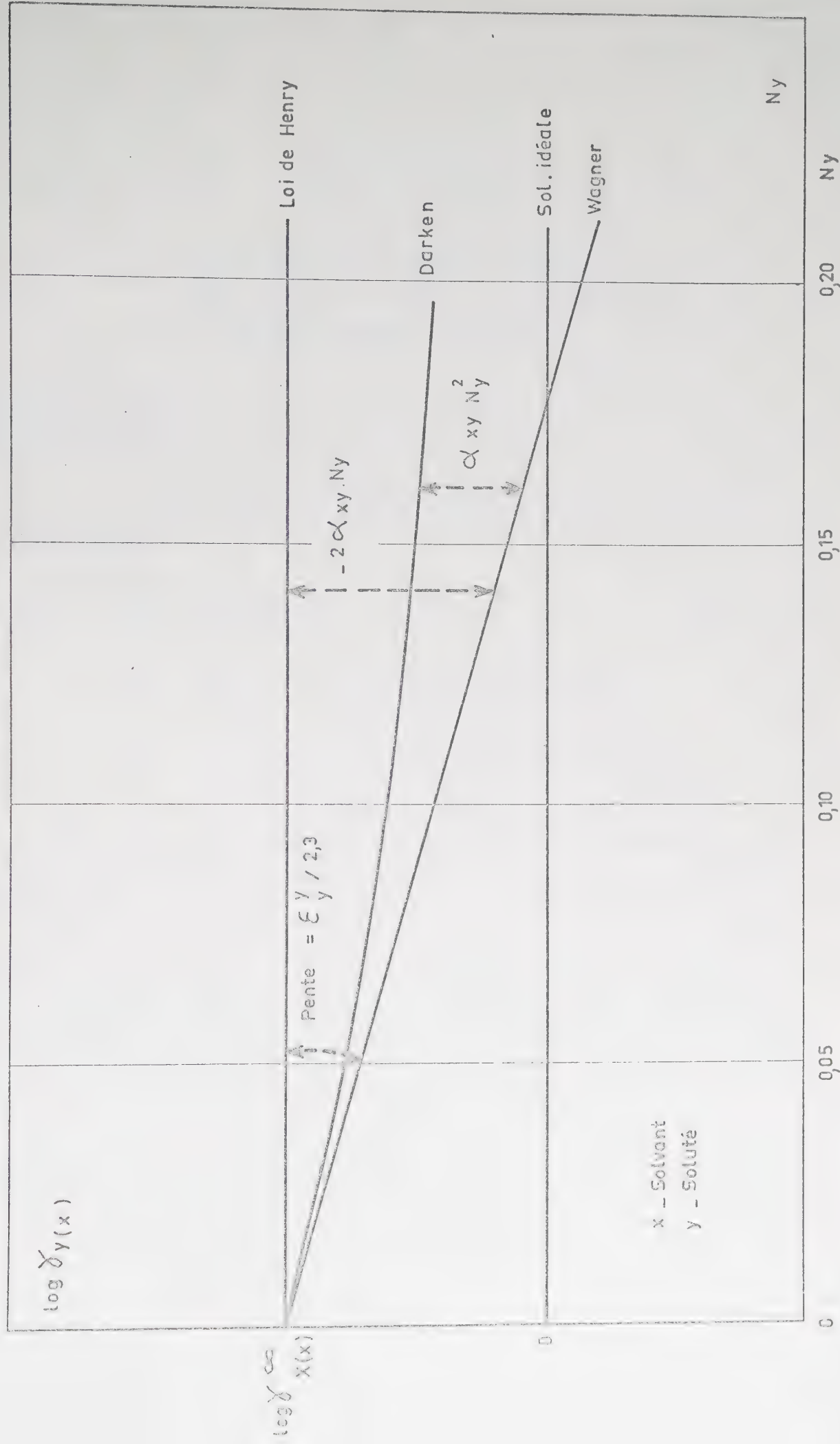
$$\log \gamma_Y = \log \gamma_Y^\infty + \frac{\epsilon_Y^Y}{2,303} \cdot N_Y \quad [XXVIII]$$

On voit que le formalisme de WAGNER représente le logarithme décimal du coefficient d'activité γ_Y par une droite de pente: $\frac{\epsilon_Y^Y}{2,303}$; celui de DARKEN le représente par une courbe du deuxième degré tangente à l'origine à la droite de WAGNER et comprise entre celle-ci et la droite de HENRY d'ordonnée $\log \gamma_Y^\infty$, car α_{XY} et ϵ_Y^Y sont de signes contraires.

Le domaine de composition où les deux représentations sont valables simultanément est celui où l'on peut assimiler la courbe à sa tangente.

On voit ainsi qu'il est possible d'accéder au coefficient d'interaction binaire ϵ_Y^Y à partir du coefficient quadratique α_{XY} dont la détermination est souvent facile, car il s'applique à un domaine de composition plus étendu que celui du coefficient de WAGNER.

SOLUTION BINAIRE DILUÉE



A N N E X E D

CALCUL DE L'ERREUR MAXIMALE INTRODUITE
 PAR L'EVOLUTION DE COMPOSITION DU BAIN
 LORS DE LA MESURE D'ACTIVITE (*)

DONNEES DU PROBLEME

Il a été établi que le flux d'évaporation et d'entraînement de l'espèce volatile Y est lié à sa fraction atomique N_Y dans la solution X-Y par l'équation :

$$\frac{dn_Y}{dt} = K \cdot \gamma_Y \cdot N_Y \quad [I]$$

γ_Y : coefficient d'activité de Y en solution

N_Y : fraction atomique de Y en solution

K : constante dépendant des conditions opératoires.

Si N_Y est constant pendant la durée τ de l'évaporation, l'équation précédente s'intègre facilement :

$$n_Y = K \cdot \gamma_Y \cdot N_Y \cdot \tau.$$

En fait, dans la pratique, l'hypothèse précédente n'est pas valable. En effet, comme l'espèce Y est plus volatile que X, sa fraction atomique diminue avec le temps de manière exponentielle, en première approximation. De plus, γ_Y dépend de N_Y selon une loi dont la détermination est précisément l'objet de l'étude thermodynamique elle-même.

(*) Le calcul présenté ici est une adaptation par analogie d'un traitement proposé par ONILLON (22).

L'équation [I], assortie des deux égalités suivantes, représente donc l'évolution du système :

$$N_Y = N_Y(t) \quad \text{[III]}$$

$$\gamma_Y = \gamma(N_Y) \quad \text{[IV]}$$

Le nombre d'atomes de Y ayant quitté la solution pendant le temps τ a donc pour expression rigoureuse, tenant compte de la variation de N_Y :

$$n_Y = K \int_0^{\tau} N_Y \cdot \gamma(N_Y) \cdot dt \quad \text{[V]}$$

Cette équation s'avère d'une utilisation difficile, car en fait la fonction $N_Y(t)$ n'est connue que de manière approchée ; si nous voulons calculer n_Y à partir d'une équation plus simple de la forme de [II], il paraît logique en première approximation d'utiliser la valeur moyenne de N_Y entre les instants $t = 0$ et $t = \tau$.

$$\overline{N_Y} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} N_Y \cdot dt, \quad \text{[VI]}$$

ainsi que le coefficient d'activité correspondant

$$\gamma(\overline{N_Y}).$$

Il faut cependant remarquer que le nombre d'atomes effectivement évaporés n_Y pendant l'expérience diffère de celui observé si la fraction atomique de Y avait été maintenue constante égale à $\overline{N_Y}$, car l'expression $\gamma(N_Y) \cdot N_Y$ n'est pas en général une fonction linéaire de N_Y , à cause du facteur $\gamma(N_Y)$.

Notre but est précisément de chiffrer l'erreur maximale engendrée par le remplacement de la fraction atomique N_Y , fonction du temps, par sa moyenne $\overline{N_Y}$ entre les instants $t = 0$ et $t = \tau$.

RESOLUTION DU PROBLEME

La figure représente schématiquement la variation avec N_Y de la fonction $N_Y \cdot \gamma(N_Y) = Z$, qui n'est autre que l'activité de Y à l'instant t.

Pendant le temps τ , la fraction atomique a varié de N_Y^i à N_Y^f et l'ordonnée Z correspondante de Z_B à Z_A sur la courbe $\widehat{BDA}$.

En raisonnant par analogie avec la mécanique, nous pouvons considérer $\overline{N_Y}$ comme l'abscisse du barycentre de masses égales à dt réparties sur la courbe entre B et A, d'abscisses respectives N_Y^i et N_Y^f ; l'équation [VI] en est l'expression.

De même la quantité

$$I = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \gamma(N_Y) \cdot N_Y \cdot dt \quad [\text{VII}]$$

représente l'ordonnée du barycentre précédemment défini. Le centre de gravité de masses égales réparties sur une courbe à dérivée première monotone présente la propriété de se situer toujours à l'intérieur du contour limité par cette courbe et la corde qui la sous-tend.

Dans le cas qui nous intéresse, Z n'est autre que l'activité de Y : c'est donc une fonction monotone croissante de N_Y et, si sa dérivée première n'est pas nécessairement monotone dans tout l'intervalle de variation de N_Y , il est possible de définir des domaines où cette propriété se vérifie. Nous supposons que la portion de courbe $\widehat{ADB}$ se situe entièrement dans un tel intervalle où la concavité reste constante. Dans le cas contraire, le raisonnement demeurerait valable dans chacun des demi-intervalles de part et d'autre du point d'inflexion. Dans l'exemple considéré, nous avons choisi la concavité de la courbe tournée vers le bas. Il va de soi que les résultats obtenus se transposeront facilement au cas d'une concavité tournée vers le haut.

Le barycentre défini plus haut se situe à l'intérieur du contour $\widehat{ADBCA}$; comme il a pour abscisse $\overline{N_Y}$, il se trouve sur le segment DC, entre D et C. Son ordonnée I vérifie donc les inégalités

$$Z_C \leq I \leq Z_D \quad [\text{VIII}]$$

L'ordonnée Z_D du point D a pour valeur

$$Z_D = \gamma(\overline{N_Y}) \cdot \overline{N_Y} \quad [IX]$$

D'autre part, la droite AB a pour équation :

$$Z = \left(\frac{N_Y^f \cdot \gamma(N_Y^f) - N_Y^i \cdot \gamma(N_Y^i)}{N_Y^f - N_Y^i} \right) \cdot (N_Y - N_Y^i) + N_Y^i \cdot \gamma(N_Y^i) \quad [X]$$

D'où

$$Z_C = \left(\frac{N_Y^f \cdot \gamma(N_Y^f) - N_Y^i \cdot \gamma(N_Y^i)}{N_Y^f - N_Y^i} \right) \cdot (\overline{N_Y} - N_Y^i) + N_Y^i \cdot \gamma(N_Y^i) \quad [XI]$$

L'inégalité [VIII] se transforme facilement à l'aide de [V] et de [VII].

$$K \cdot \tau \cdot Z_C \leq n_Y \leq K \cdot \tau \cdot Z_D \quad [XII]$$

L'erreur maximale ρ pouvant être commise sur n_Y est obtenue par le rapport des valeurs extrêmes encadrant n_Y .

$$\rho = \frac{Z_D}{Z_C} \quad [XIII]$$

Après quelques transformations, il vient :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\gamma(N_Y^f) \cdot N_Y^f \cdot (\overline{N_Y} - N_Y^i)}{\gamma(\overline{N_Y}) \cdot \overline{N_Y} \cdot (N_Y^f - N_Y^i)} + \frac{\gamma(N_Y^i) \cdot N_Y^i \cdot (N_Y^f - \overline{N_Y})}{\gamma(\overline{N_Y}) \cdot \overline{N_Y} \cdot (N_Y^f - N_Y^i)} \quad [XIV]$$

Lors de la détermination d'activité par entraînement, on mesure n_Y et on calcule $\gamma(\overline{N_Y})$ par une égalité du type de [II] dans laquelle on porte la valeur moyenne $\overline{N_Y}$ de N_Y ; cependant, en fait n_Y correspond à la fraction atomique variable pendant le temps τ . Si nous appelons n'_Y le nombre d'atomes de Y qui se seraient évaporés si N_Y était resté constant et égal à $\overline{N_Y}$ pendant τ , on peut écrire :

$$n'_Y = K \cdot \tau \cdot Z_D = K \cdot \tau \cdot \gamma^v(\overline{N_Y}) \cdot \overline{N_Y} \quad [XV]$$

Cette équation permettrait de calculer le coefficient d'activité vrai $\gamma^v(\overline{N}_Y)$ de Y dans une solution de composition $\overline{N}_Y$ si n'_Y était connu. Or tel n'est pas le cas, et on ne mesure que n_Y , qui permet de calculer $\gamma(\overline{N}_Y)$, valeur approchée de $\gamma^v(\overline{N}_Y)$.

A partir de $[\overline{\text{XIII}}]$ et de $[\overline{\text{XV}}]$, on obtient :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{Z_C}{Z_D} \leq \frac{n_Y}{n'_Y} \leq 1. \quad [\overline{\text{XVI}}]$$

et

$$\frac{1}{\rho} \leq \frac{\gamma(\overline{N}_Y)}{\gamma^v(\overline{N}_Y)} \leq 1 \quad [\overline{\text{XVII}}]$$

L'erreur introduite par la variation de composition du bain pendant la durée de l'évaporation correspond à l'expression $\frac{1}{\rho}$.

Elle fait intervenir les rapports $\frac{\gamma(N_Y^f)}{\gamma(\overline{N}_Y)}$ et $\frac{\gamma(N_Y^i)}{\gamma(\overline{N}_Y)}$, c'est-à-

dire, d'une manière générale, des courbes activité-fraction molaire que nous ne connaissons pas a priori. Nous pouvons toutefois, pour estimer $\frac{1}{\rho}$, utiliser les valeurs d'activité que nous avons déterminées, et montrer que l'erreur est négligeable.

EXEMPLE NUMERIQUE

Nous calculons la quantité $\frac{1}{\rho}$ dans différents cas d'appauvrissement du bain pour deux alliages, de compositions voisines de 1 % et de 10 %. La moyenne $\overline{N}_Y$ est assimilée à la moyenne arithmétique des compositions initiales et finales.

Le coefficient d'activité $\gamma(N_Y)$ obéit à l'équation que nous avons déterminée :

$$\ln \gamma_Y = 0,352 \cdot (1 - N_Y)^2 + 0,027$$

Les résultats sont reportés au tableau ci-dessous.

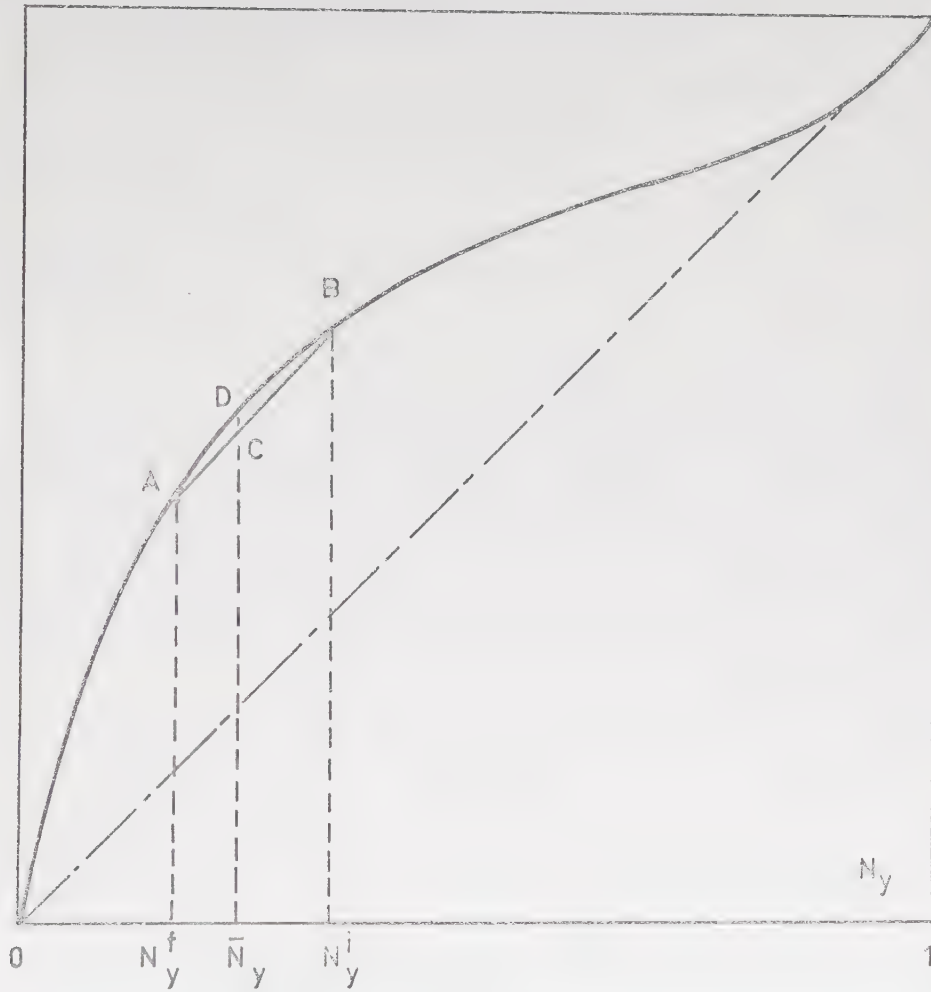
	N_Y^i	$\overline{N_Y}$	N_Y^f	Appauvris- sment to- léré	$\frac{1}{\rho}$	Erreur
<u>Alliage 1</u>	0,10	0,09	0,08	20 %	0,9993	< 0,1 %
	0,10	0,075	0,05	50 %	0,9950	0,5 %
<u>Alliage 2</u>	0,50	0,45	0,40	20 %	0,999	0,1 %
	0,50	0,375	0,25	50 %	0,988	1,2 %

On constate que, même pour un appauvrissement du bain en élément volatil très important, et largement surestimé par rapport à nos conditions expérimentales, l'erreur sur la mesure d'activité reste tout à fait négligeable.

Le coefficient d'activité mesuré peut donc, sans erreur appréciable, être affecté à une solution de composition moyenne entre celles du début et de la fin de l'évaporation.

VARIATION DE $Z = N_y \cdot \gamma(N_y)$ AVEC N_y

$$Z = N_y \cdot \gamma(N_y)$$



N_y^i : Fraction atomique initiale de y

N_y^f : " " finale de y

$\bar{N}_y$: " " moyenne de y

A N N E X E E

APPAUVRISSEMENT DE SURFACE EN ELEMENT VOLATIL
D'UN ALLIAGE SOUMIS A L'EVAPORATION

EXPOSE DU PROBLEME

Lors de l'évaporation d'un alliage X-Y, la vapeur formée est plus riche en élément volatil que la solution. Le passage d'un atome de la phase condensée à la phase vapeur a lieu par la mise en série de deux processus élémentaires : diffusion jusqu'à l'interface et évaporation proprement dite ; chacun d'eux se caractérise par une vitesse propre, et c'est le plus lent qui impose la cinétique du phénomène global. Si le nombre d'atomes qui s'évaporent par unité de temps excède le nombre d'atomes arrivant par diffusion à la surface libre, celle-ci s'appauvrit en ce constituant volatil.

L'ampleur de ce phénomène peut être évaluée par des considérations simples de cinétique.

RESOLUTION DU PROBLEME

Dans l'alliage X-Y, le constituant Y est supposé très volatil par rapport à X ; nous faisons l'hypothèse que seul Y s'évapore, c'est-à-dire que le nombre de moles de X en solution reste constant.

La concentration de Y, C_Y , évolue en accord avec la 2ème loi de FICK écrite en grandeurs molaires :

$$\frac{\partial C_Y}{\partial t} = D \nabla^2 C_Y$$

(11)

D étant le coefficient de diffusion de Y dans X, supposé indépendant de la concentration.

La résolution de cette équation nécessite une condition limite et une condition initiale exprimées dans la géométrie choisie. On assimilera ici le lingot soumis à l'évaporation à une plaque de matière d'épaisseur ℓ (dans la direction x). L'interface alliage - vapeur, située à l'abscisse $x = \ell$, ne permet le transfert de matière que le long de l'axe des x .

Avec ces hypothèses, l'équation [I] s'écrit :

$$\frac{\partial C_Y}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C_Y}{\partial x^2} \quad [\text{ II }]$$

Elle est assortie de deux conditions :

- condition initiale :

$$t = 0 \quad ; \quad C_Y = C_Y^i \quad [\text{ III }]$$

- condition limite :

elle exprime l'égalité des flux de diffusion et d'évaporation à la surface libre de l'alliage :

$$x = \ell \quad \phi_e^S = \phi_D^S \quad [\text{ IV }]$$

$$\phi_D^S = D \cdot \left(\frac{\partial C_Y}{\partial x} \right)_{x = \ell} \quad [\text{ V }]$$

Le flux d'évaporation exprimé en nombre d'atomes par cm^2 et par seconde s'écrit :

$$\phi_e^S = k \cdot N_Y^S \quad [\text{ VI }]$$

N_Y^S étant la fraction atomique de Y à la surface et k la constante d'évaporation.

L'équation [IV] a pour expression :

$$D \cdot \left(\frac{\partial C_Y}{\partial x} \right)_{x=l} = k N_Y^S \quad [VII]$$

La concentration atomique et la fraction atomique sont reliées par :

$$N_Y = \frac{C_Y}{C} = \frac{\rho}{M} \quad [VIII]$$

C : concentration totale de l'alliage ;

ρ : masse volumique de l'alliage ;

M : masse atomique de l'alliage.

Exprimée en concentration atomique, l'équation [VII] s'écrit :

$$\left[\frac{\partial C_Y}{\partial x} \right]_{x=l} = \lambda \cdot \left[C_Y \right]_{x=l} \quad [IX]$$

λ étant une constante de dimension inverse d'une longueur :

$$\lambda = \frac{k}{C \cdot D} \quad [X]$$

Le système d'équations à résoudre s'écrit finalement :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C_Y}{\partial t} &= D \cdot \frac{\partial^2 C_Y}{\partial x^2} \\ \left[\frac{\partial C_Y}{\partial x} \right]_{x=l} &= \lambda \cdot \left[C_Y \right]_{x=l} \\ \left[C_Y \right]_{t=0} &= C_Y^i \end{aligned} \right\} \quad [XI]$$

La solution est obtenue simplement moyennant une légère modification des conditions géométriques (figure 1E). En effet, si nous considérons une plaque d'épaisseur 2ℓ (origine au centre de la plaque), avec diffusion en son sein et évaporation aux deux extrémités, le flux de matière traversant le plan $x = 0$ est nul pour des raisons de symétrie, et la partie positive de cette plaque est le siège des mêmes phénomènes que l'alliage considéré plus haut.

La résolution du système d'équations [XI] sera donc effectuée avec ces nouvelles conditions géométriques, mais seules les solutions correspondant aux abscisses positives seront prises en considération. Le calcul traité en détail par CARSLAW et JAEGER (37) dans un cas analogue de transfert de chaleur avec radiation conduit aux équations finales :

$$\frac{C_Y}{C_Y^i} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\lambda\ell \cdot \cos(\beta_n \xi)}{(\beta_n^2 + \lambda\ell + \lambda^2\ell^2) \cdot \cos \beta_n} \cdot e^{-\beta_n^2 \cdot \frac{Dt}{\ell^2}} \quad [XII]$$

$$\text{avec } \xi = \frac{x}{\ell}$$

β_n : racine $n^{\text{ième}}$ de l'équation

$$\beta \cdot \operatorname{tg}(\beta) = \lambda\ell$$

Deux quantités importantes s'écrivent plus simplement :

- à la surface : $\xi = 1$

$$\frac{C_Y^S}{C_Y^i} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\lambda\ell}{\beta_n^2 + \lambda\ell + \lambda^2\ell^2} \cdot e^{-\beta_n^2 \cdot \frac{Dt}{\ell^2}} \quad [XIII]$$

- au centre de la plaque, c'est-à-dire au fond de l'alliage considéré $\xi = 0$:

$$\frac{C_Y^0}{C_Y^i} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\lambda\ell}{(\beta_n^2 + \lambda\ell + \lambda^2\ell^2) \cdot \cos \beta_n} \cdot e^{-\beta_n^2 \cdot \frac{Dt}{\ell^2}} \quad [XIV]$$

Une troisième grandeur, dont le sens physique est évident, peut être calculée simplement à partir de [XII] : il s'agit de la concentration moyenne dans le bain qui est effectivement mesurée par analyse chimique d'un prélèvement par exemple. Elle est définie par l'égalité suivante :

$$\overline{C_Y} = \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} C_Y \cdot dx \quad [XV]$$

$$\frac{\overline{C_Y}}{C_Y^i} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \lambda^2 \ell^2}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + \lambda \ell + \lambda^2 \ell^2)} \cdot e^{-\beta_n^2 \cdot \frac{Dt}{\ell^2}} \quad [XVI]$$

RESULTATS

La figure 2F présente l'évolution en fonction du temps des profils de concentration dans le bain. On constate que, pour des durées inférieures à 10^4 s, le fond de l'alliage garde une composition constante tandis que la surface s'appauvrit ; pour des durées plus importantes comprises entre 10^4 s et 10^5 s, la perturbation due à l'évaporation affecte l'ensemble du bain ; pour des durées supérieures à 10^5 s, le phénomène se poursuit avec une tendance à la diminution de l'écart en valeur absolue entre les concentrations à la surface et au fond.

La figure 3F qui représente les variations, en fonction du temps, des concentrations à la surface et au fond de l'alliage permet de retrouver la constance de C_Y^0 jusque vers 10^4 s. Au-delà de 10^5 s, les pentes des courbes deviennent très importantes et l'appauvrissement s'accroît. A 10^6 s par exemple, le rapport C_Y^S/C_Y^i est de l'ordre de 0,36.

La concentration moyenne définie en [XVI] présente une variation du même type.

Il est intéressant, pour évaluer l'appauvrissement de surface, de rapporter la concentration de surface, non plus à sa valeur initiale difficilement accessible expérimentalement, mais à sa valeur moyenne à un instant donné. La figure 4E montre que le rapport C_Y^S/C_Y reste très proche de l'unité même pour des durées importantes, et surtout qu'il tend vers une constante pour des valeurs grandes de t .

On montre en effet facilement que, pour des durées importantes (à partir de $3 \cdot 10^5$ s), seul le premier terme des séries infinies des équations [XIII] à [XVI] est important.

Dans ces conditions :

$$\frac{C_Y^S}{C_Y^i} \sim \frac{2 \lambda \ell}{\beta_1^2 + \lambda \ell + \lambda^2 \ell^2} \cdot e^{-\beta_1^2 \cdot \frac{Dt}{\ell^2}} \quad [\text{XVII}]$$

$$\frac{\overline{C}_Y}{C_Y^i} \sim \frac{2 \lambda^2 \ell^2}{\beta_1^2 (\beta_1^2 + \lambda \ell + \lambda^2 \ell^2)} \cdot e^{-\beta_1^2 \cdot \frac{Dt}{\ell^2}} \quad [\text{XVIII}]$$

On retrouve bien le fait constaté expérimentalement (38) que la concentration moyenne en élément volatil décroît exponentiellement avec le temps. De plus, les 2 équations précédentes permettent de prévoir que $C_Y^S / \overline{C}_Y$ tend vers une limite pour des durées importantes :

$$\frac{C_Y^S}{\overline{C}_Y} \rightarrow \frac{\beta_1^2}{\lambda \ell} \quad \text{pour } t \text{ grand.}$$

VALEURS NUMERIQUES DES PARAMETRES UTILISES DANS LES EQUATIONS

Le calcul est effectué avec des valeurs issues de nos conditions expérimentales, pour un alliage Fe-Mn à $N_{\text{Mn}} = 0,01$, la solution étant supposée idéale.

$$1) \quad k = \frac{P_{\text{Mn}}^0}{R \cdot T_G} \cdot \frac{\gamma_{\text{Mn}}}{A} \cdot Q_G$$

P_{Mn}^0 : pression de vapeur du manganèse pur à 1873 K :
 $5,24 \cdot 10^{-2}$ atm (13)

γ_{Mn} : coefficient d'activité du manganèse en solution : 1
 (hypothèse de la solution idéale)

Q_G	: débit volumique du gaz porteur	: $1 \text{ cm}^3/\text{s}$
T_G	: température de mesure du volume de gaz porteur ou du débit de gaz porteur	: 293 K
R	: constante des gaz parfaits	: $82 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm}/\text{K}$
A	: aire de la surface d'évaporation	: $5,5 \text{ cm}^2$

$$k = 0,395 \cdot 10^6 \text{ at/s.}$$

$$2) \lambda = \frac{k}{C \cdot D}$$

D : coefficient de diffusion de Mn dans Fe à 1873 K :
 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
 (valeur moyenne de la littérature)
 supposé indépendant de la concentration

C : concentration atomique de l'alliage.

Pour les teneurs considérées, nous la supposons constante
 et égale à :

$$C = \frac{\rho}{M} = \frac{\rho_{\text{Mn}} \cdot N_{\text{Mn}}^C + \rho_{\text{Fe}} \cdot N_{\text{Fe}}^C}{M_{\text{Mn}} \cdot N_{\text{Mn}}^C + M_{\text{Fe}} \cdot N_{\text{Fe}}^C}$$

ρ_{Mn} : masse volumique de Mn à 1873 K (39) : $5,43 \text{ g/cm}^3$

ρ_{Fe} : masse volumique de Fe à 1873 K (40) : $6,99 \text{ g/cm}^3$

N_{Mn}^C : fraction atomique de Mn dans l'alliage : $0,01$

N_{Fe}^C : fraction atomique de Fe dans l'alliage : 0,99

M_{Mn} : masse atomique de Mn : 54,94 at.g

M_{Fe} : masse atomique de Fe : 55,85 at.g

$$C = 0,125 \text{ at/cm}^3.$$

$$\lambda = 0,0317 \text{ cm}^{-1}.$$

$$3) \ell = 3,1 \text{ cm}$$

$$\lambda \ell = 0,098$$

4) Pour le calcul, les séries ont été tronquées après le 6ème terme. Les 6 racines de l'équation $\beta \cdot \text{tg}(\beta) = 0,098$ ont pour valeurs :

$$\beta_1 = 0,30825$$

$$\beta_4 = 9,4352$$

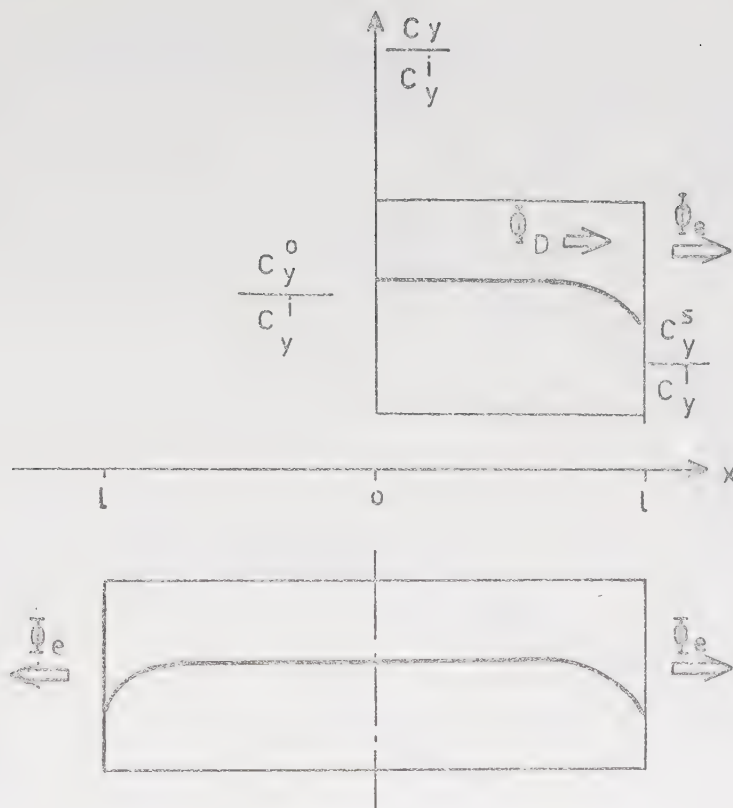
$$\beta_2 = 3,17253$$

$$\beta_5 = 12,5742$$

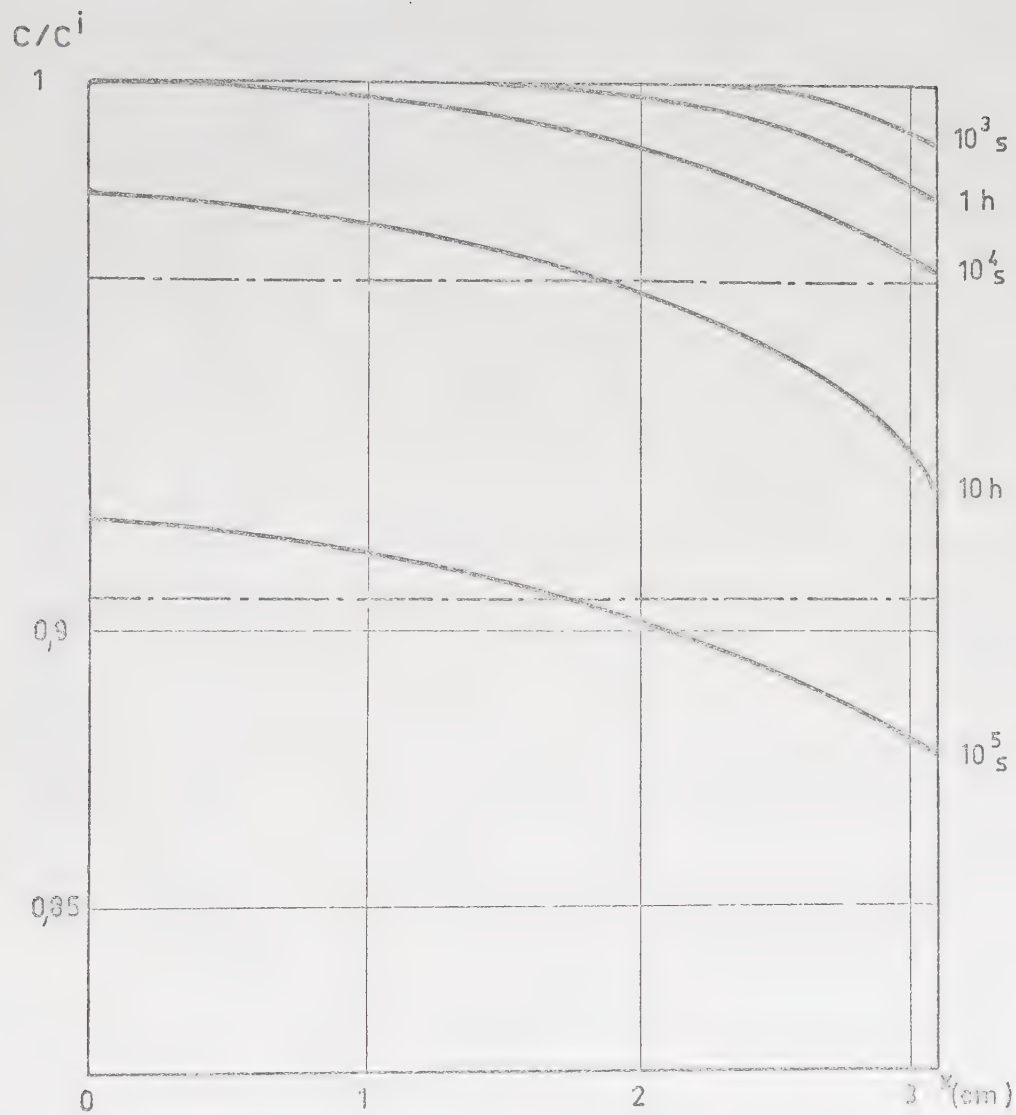
$$\beta_3 = 6,2988$$

$$\beta_6 = 15,7142$$

MODELE GEOMETRIQUE
PLAQUE D'ÉPAISSEUR 2l



PROFIL DE CONCENTRATION DANS L'ALLIAGE

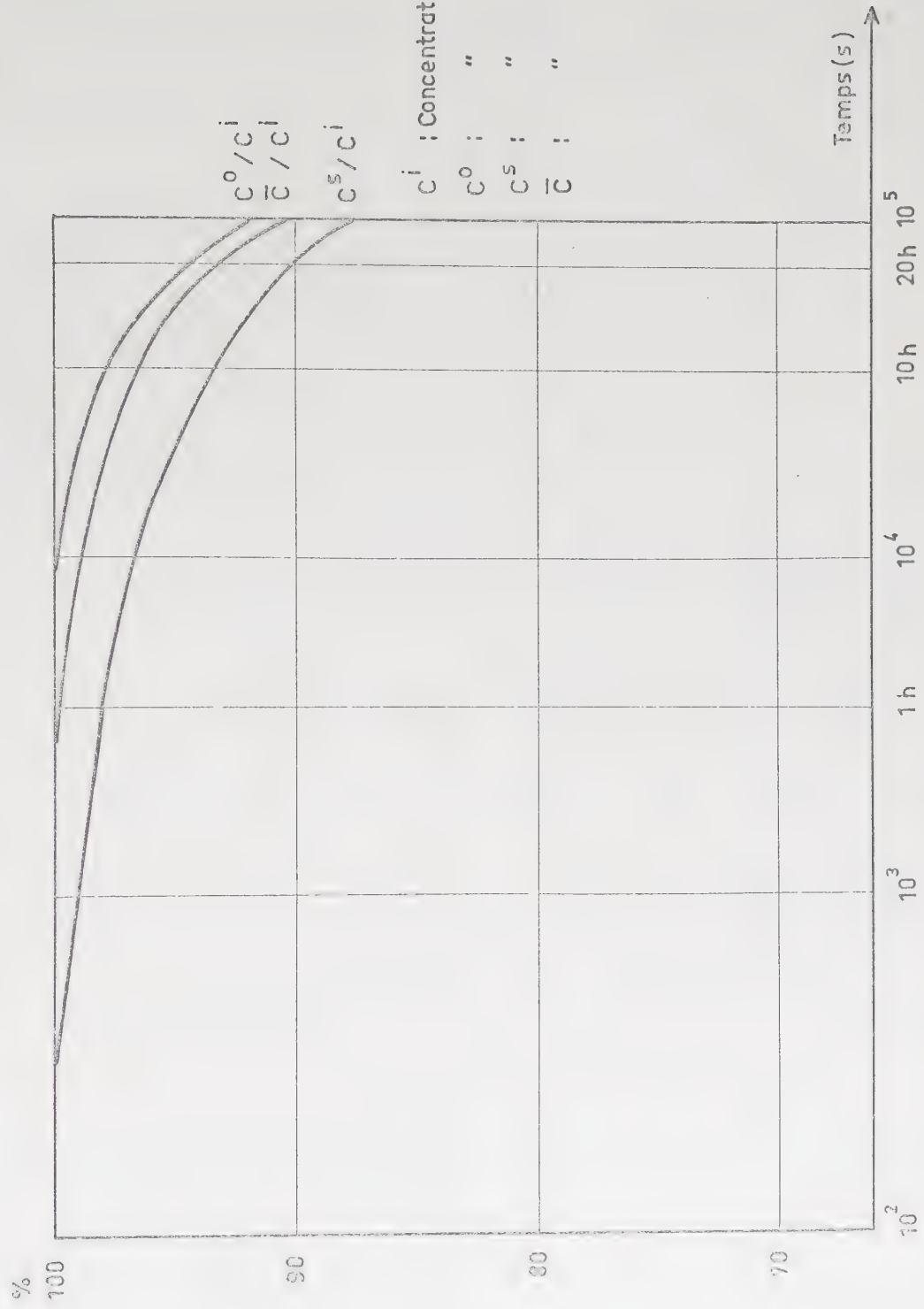


— Concentration moyenne

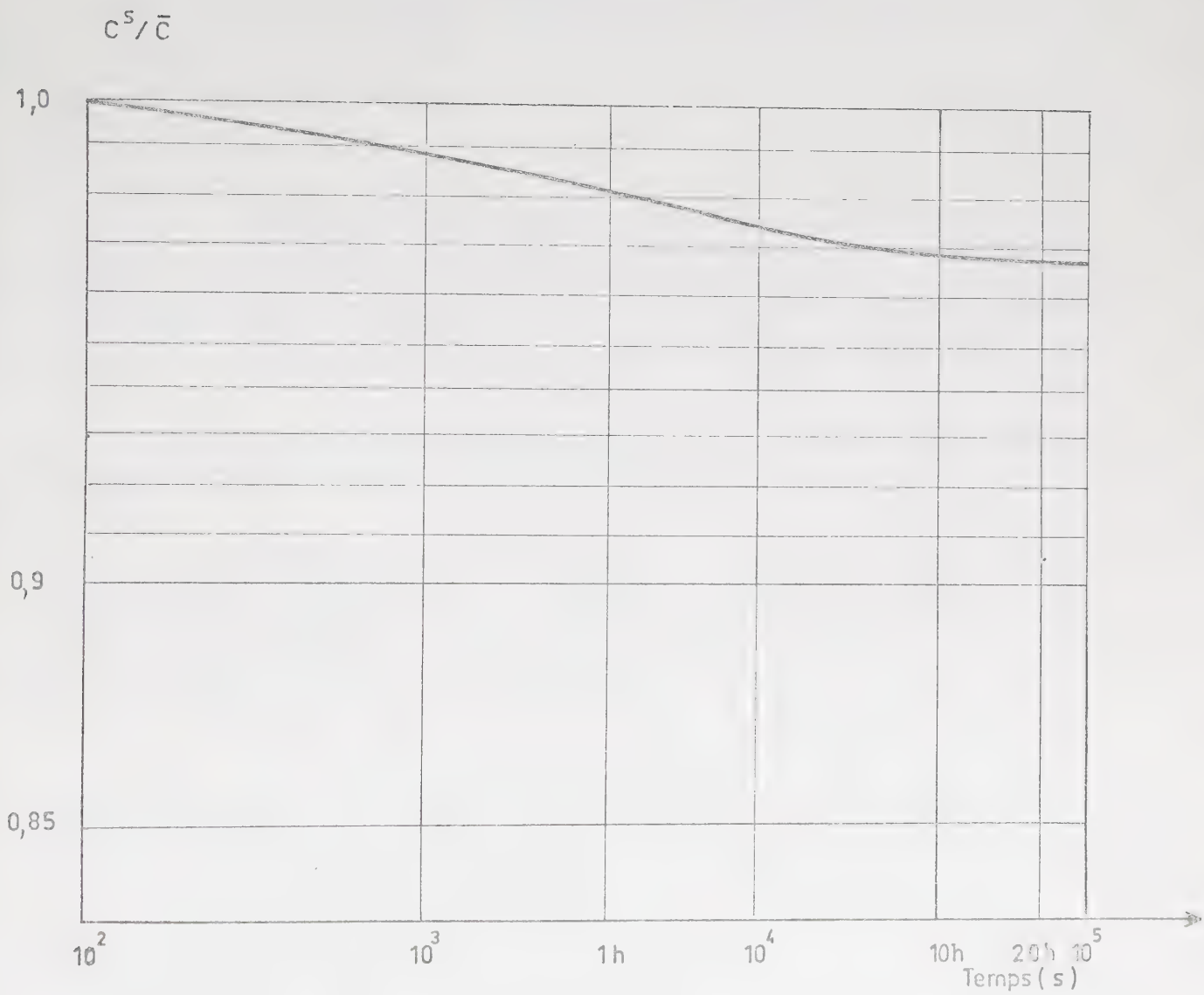
c^i : Concentration initiale ($t = 0$)

Fig:3E

APPAUVRISSMENT DE SURFACE



CONCENTRATION DE SURFACE RAPPORTEE
A LA CONCENTRATION MOYENNE



A N N E X E F

ETUDE DE LA CONDENSATION DE LA VAPEUR METALLIQUE
LE LONG D'UN GRADIENT DE TEMPERATURE

Considérons la phase vapeur composée du gaz porteur G chargé en espèces volatiles X et Y, au point où elle quitte la zone isotherme du four pour pénétrer dans le gradient thermique ; le long de ce dernier se produit la condensation des éléments X et Y dès que leur pression partielle dans la phase gazeuse devient égale à leur pression de vapeur saturante imposée à la température considérée.

Un raisonnement simple permet de prévoir l'évolution en quantité et en composition de la phase condensée qui apparaît.

Suivons une mole de mélange gazeux X-Y le long de son trajet dans le tube de condensation. Nous supposons qu'à chaque température il s'établit des conditions d'équilibre entre les phases vapeur et condensat, et que les parois du tube agissent comme un condenseur parfait, c'est-à-dire que tout atome métallique les rencontrant s'y dépose effectivement sans possibilité de réémission.

Nous considérons les modifications de la vapeur assimilée à un gaz parfait entre deux points d'abscisses x et $x + dx$ caractérisés par des températures T et $T - dT$:

$$\text{en } x \quad : \quad P_X \cdot V = n_X \cdot RT \quad [I]$$

$$P_Y \cdot V = n_Y \cdot RT \quad [II]$$

$$P_G \cdot V = n_G \cdot RT \quad [III]$$

avec n_i : nombre de moles de i dans la vapeur
 P_i : pression partielle de i dans la vapeur
 T : température absolue
 V : volume.

} $i = X, Y, G$

Entre x et $x + dx$, il y a condensation de dn_X moles de X et de dn_Y moles de Y :

$$\text{en } x + dx : (P_X - dP_X) \cdot V' = (n_X - dn_X) \cdot R \cdot (T - dT) \quad [IV]$$

$$(P_Y - dP_Y) \cdot V' = (n_Y - dn_Y) \cdot R \cdot (T - dT) \quad [V]$$

$$P_G \cdot V' = n_G \cdot R \cdot (T - dT) \quad [VI]$$

cette dernière équation exprimant la conservation du gaz G .

Après quelques transformations, les équations précédentes prennent la forme simple :

$$\frac{dP_X}{P_X} = \frac{dn_X}{n_X} \quad [VII]$$

$$\frac{dP_Y}{P_Y} = \frac{dn_Y}{n_Y} \quad [VIII]$$

A l'équilibre phase vapeur - phase condensée, on vérifie, à la température T :

$$\left. \begin{aligned} P_X &= P_X^o \cdot a_X = P_X^o \cdot \gamma_X \cdot N_X^C \\ P_Y &= P_Y^o \cdot a_Y = P_Y^o \cdot \gamma_Y \cdot N_Y^C \end{aligned} \right\} \begin{aligned} [IX] \\ [X] \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} P_i^o &: \text{pression de vapeur saturante de } i \\ a_i &: \text{activité de } i \\ \gamma_i &: \text{coefficient d'activité de } i \\ N_i^C &: \text{fraction molaire de } i \text{ dans la phase condensée.} \end{aligned} \right\} i = X, Y$$

Pour simplifier la résolution des équations du problème, nous supposerons la solution X - Y idéale, c'est-à-dire que nous prendrons $\gamma_X = \gamma_Y = 1$. Un traitement complet demanderait en effet la connaissance de la variation des coefficients d'activité, à la fois avec la température et la composition.

Les équations [IX] et [X] deviennent :

$$\left. \begin{aligned} P_X &= P_X^o \cdot N_X^C = P_X^o \cdot \frac{C_X}{C_X + C_Y} \\ P_Y &= P_Y^o \cdot N_Y^C = P_Y^o \cdot \frac{C_Y}{C_X + C_Y} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} [XI] \\ [XII] \end{aligned}$$

C_X et C_Y étant les nombres de moles de X et de Y dans la phase condensée, liés aux quantités homologues dans la vapeur par les équations suivantes exprimant le bilan matière de chaque espèce :

$$\left. \begin{aligned} n_X + C_X &= \text{cte} \quad \rightarrow \quad dn_X = -dC_X \\ n_Y + C_Y &= \text{cte} \quad \rightarrow \quad dn_Y = -dC_Y \end{aligned} \right\} \begin{aligned} [XIII] \\ [XIV] \end{aligned}$$

La combinaison de [VII], [XI] et [XIII] fournit :

$$\frac{dn_X}{n_X} = \frac{dP_X^o}{P_X^o} - \frac{dn_X}{C_X} + \frac{dn_X + dn_Y}{C_X + C_Y} \quad [XV]$$

De même pour Y :

$$\frac{dn_Y}{n_Y} = \frac{dP_Y^o}{P_Y^o} - \frac{dn_Y}{C_Y} + \frac{dn_X + dn_Y}{C_X + C_Y} \quad [XVI]$$

Après quelques transformations, ce système de 2 équations différentielles se met sous une forme plus favorable aux calculs :

$$dn_X = \frac{\frac{dP_Y^o}{P_Y^o} + \left[\frac{C_Y}{n_Y} + \left(1 + \frac{C_Y}{n_Y} \right) \cdot \frac{A_{YX} \cdot n_X}{n_Y} \right] \frac{dP_X^o}{P_X^o}}{\frac{A_{YX}}{n_Y} \cdot \left(1 + \frac{C_Y}{n_Y} \right) + \frac{1}{A_{YX} \cdot n_X} \cdot \left(1 + \frac{C_X}{n_X} \right)} \quad [XVII]$$

$$dn_Y = \frac{\frac{dP_X^o}{P_X^o} + \left[\frac{C_X}{n_X} + \left(1 + \frac{C_X}{n_X} \right) \cdot \frac{n_Y}{A_{YX} \cdot n_X} \right] \frac{dP_Y^o}{P_Y^o}}{\frac{A_{YX}}{n_Y} \cdot \left(1 + \frac{C_Y}{n_Y} \right) + \frac{1}{A_{YX} \cdot n_X} \cdot \left(1 + \frac{C_X}{n_X} \right)} \quad [XVIII]$$

A_{YX} étant le coefficient d'évaporation sous atmosphère inerte défini antérieurement ;

$$A_{YX} = \frac{n_Y}{n_X} \cdot \frac{C_X}{C_Y} = \frac{P_Y^0}{P_X^0} \cdot \frac{\gamma_Y}{\gamma_X} \quad [XIX]$$

La résolution analytique de ce système de 4 équations différentielles à 4 inconnues (équations [XIII], [XIV], [XVII], [XVIII]) n'est pas aisée ; par contre, une méthode numérique de calcul de proche en proche fournit le résultat très rapidement à partir des conditions initiales suivantes :

$$x = 0 \quad ; \quad T = 1873 \text{ K}$$

$$n_X = n_X^0 \quad ; \quad C_X = 0$$

$$n_Y = n_Y^0 \quad ; \quad C_Y = 0$$

Les quantités $\frac{d P_X^0}{P_X^0}$ et $\frac{d P_Y^0}{P_Y^0}$ sont calculées à l'aide des équations :

$$\ln P_X^0 = -\frac{1}{R} \left[\Delta (fel)_{v,X} + \Delta H_{st,v,X}^0 \right] \quad [XX]$$

$$\ln P_Y^0 = -\frac{1}{R} \left[\Delta (fel)_{v,Y} + \Delta H_{st,v,Y}^0 \right] \quad [XXI]$$

$\Delta H_{st,v,i}^{\circ}$: enthalpie standard de vaporisation de i à 298,15 K ;

$\Delta (fel)_{v,i}$: variation relative à la vaporisation de la fonction énergie libre fel à la température considérée ;

$$fel = \frac{G_T^{\circ} - H_{st}^{\circ}}{T}$$

G_T° : enthalpie libre standard de la phase considérée à la température T ;

H_{st}° : enthalpie standard de cette phase à 298,15 K.

Les équations [XX] et [XIX] fournissent une représentation commode de la variation de la pression de vapeur avec la température, car les fonctions fel, tabulées, peuvent être considérées avec une bonne précision, comme linéaires en T, dans des intervalles de températures relativement étendus.

La résolution numérique fait appel aux données tabulées par HULTGREN et al (5) et procède au calcul de proche en proche avec un pas de 0,1 K.

Nous n'avons jusqu'ici raisonné qu'en considérant l'évolution de la condensation en fonction de la température. Pour comparer les prévisions issues du calcul avec les résultats expérimentaux, il faut exprimer les grandeurs calculées en fonction de la distance à partir de la zone chaude ; ceci est possible à partir de la connaissance du profil thermique le long du tube condenseur.

RESULTATS

Différentes compositions initiales de vapeur couvrant des teneurs en manganèse comprises entre 80 et 100 %, c'est-à-dire pour des alliages évaporés allant de 1 % Mn à 100 % Mn, ont été étudiées.

Les figures 1F à 3F se rapportant à une vapeur initiale à 90 % de manganèse montrent que si le fer se condense dès que la température est inférieure à 1600°C, il n'en est rien pour le manganèse dont le dépôt ne commence que vers 1500°C. La quantité de matière condensée pour un abaissement de 1°C (que nous désignons par $\dot{n}_{Fe}$ ou $\dot{n}_{Mn}$) est une fonction décroissante de la température pour le fer alors qu'elle passe par un maximum pour le manganèse.

On constate (figure 4F) que la condensation du manganèse débute à une température d'autant plus élevée que sa teneur dans la vapeur initiale est importante ; par contre, elle se termine dans tous les cas vers 800°C.

La figure 5F présente, à chaque température, pour différentes conditions initiales, les teneurs en manganèse de la vapeur et de la phase qui se dépose. On remarque qu'il y a distillation du manganèse et du fer : à température élevée, le condensat est un alliage Fe-Mn d'autant plus riche en fer que l'est la vapeur initiale. Il s'enrichit rapidement en manganèse à mesure que la température décroît. La comparaison des figures 4F et 5F montre que le maximum des courbes donnant la quantité de manganèse déposée par degré se place précisément à des températures où le condensat ne contient plus de fer. La plus grande partie du manganèse de la vapeur se dépose donc sous forme de corps pur à des températures relativement faibles.

La présentation de la condensation en fonction de l'abscisse, à partir de la zone isotherme, modifie quelque peu les résultats précédents puisque dans le gradient thermique considéré, température et distance ne sont pas proportionnelles.

La figure 6F présente le dépôt d'une vapeur initiale contenant 90 % de manganèse. Le fait marquant, introduit par le profil thermique non linéaire, est que, pour le fer également, la courbe donnant le nombre de moles déposées par unité de longueur (q_{Fe}) passe par un maximum, étalé sur quelques centimètres. La distillation des deux espèces apparaît ici de manière encore plus frappante : tout le fer se condense comme constituant d'un alliage riche en fer, alors que pratiquement la totalité du manganèse se dépose sous forme de corps pur. On peut ainsi prévoir l'existence de deux domaines de condensation, l'un assez étalé (5 cm environ) et de faible importance, l'autre couvrant moins de 3 cm, mais très abondant en matière, séparés entre eux par une zone intermédiaire très pauvre en dépôt.

De plus, la condensation ne débute donc pas de manière appréciable immédiatement à l'endroit où la vapeur quitte la zone chaude, ce qui est favorable, du point de vue expérimental, à une récupération complète du condensat.

Il a été possible, expérimentalement, de retrouver certaines caractéristiques prévues par les calculs, en particulier l'existence de deux zones distinctes de condensation qui se distinguent facilement à l'oeil nu ou au microscope optique. Toutefois, le dépôt de fer semble débiter plus loin de la zone chaude qu'il ne peut être prévu par cette étude ; ceci pourrait résulter de l'influence de la vitesse d'ensemble de la phase gazeuse dont il n'a pas été tenu compte ici.

CONDENSATION D'UNE VAPEUR A 90 % DE MANGANESE

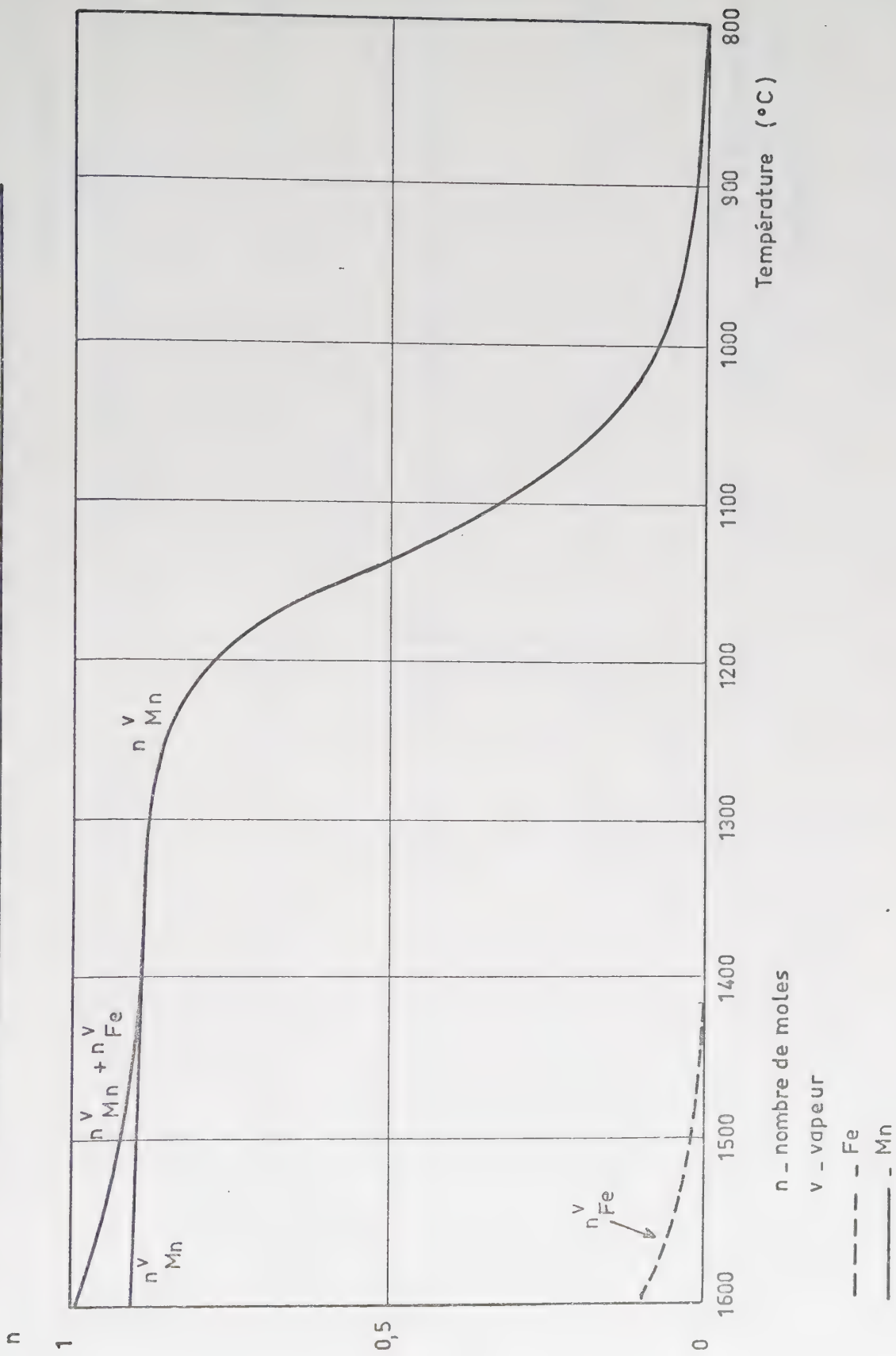
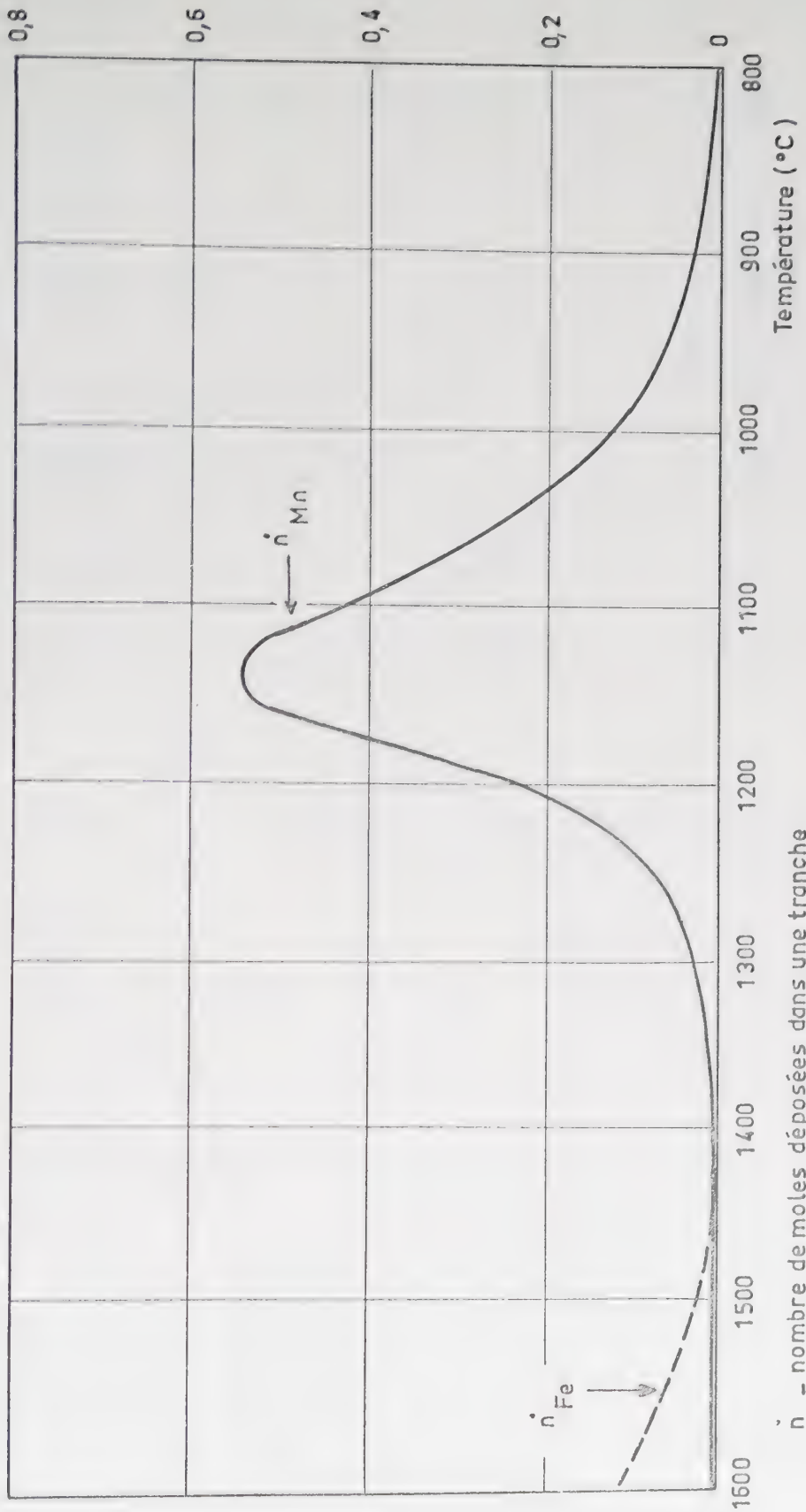


Fig: 2 F

CONDENSATION D'UNE VAPEUR A 90% DE MANGANESE

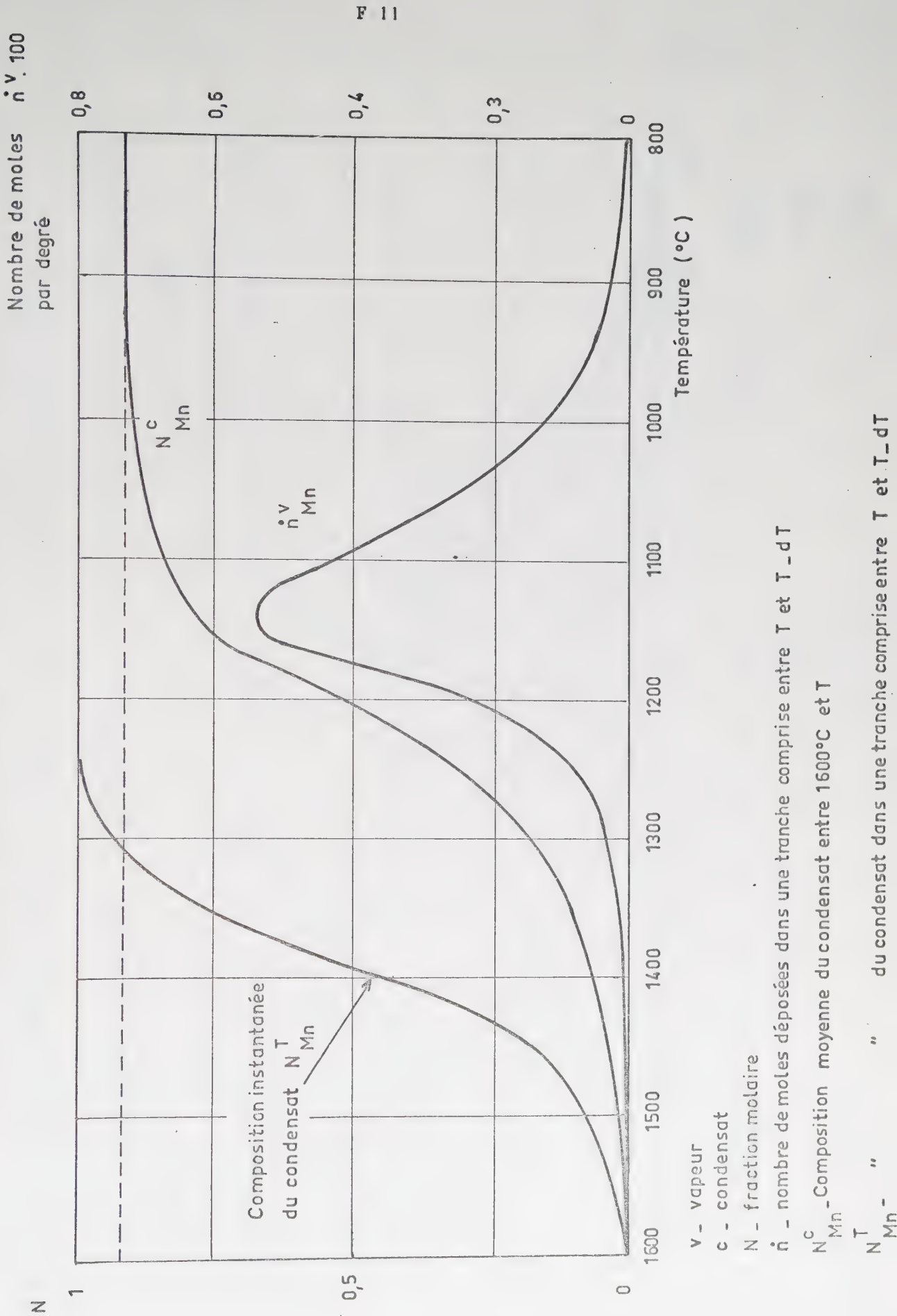
Nombre de moles $\dot{n}$ 100
par degré



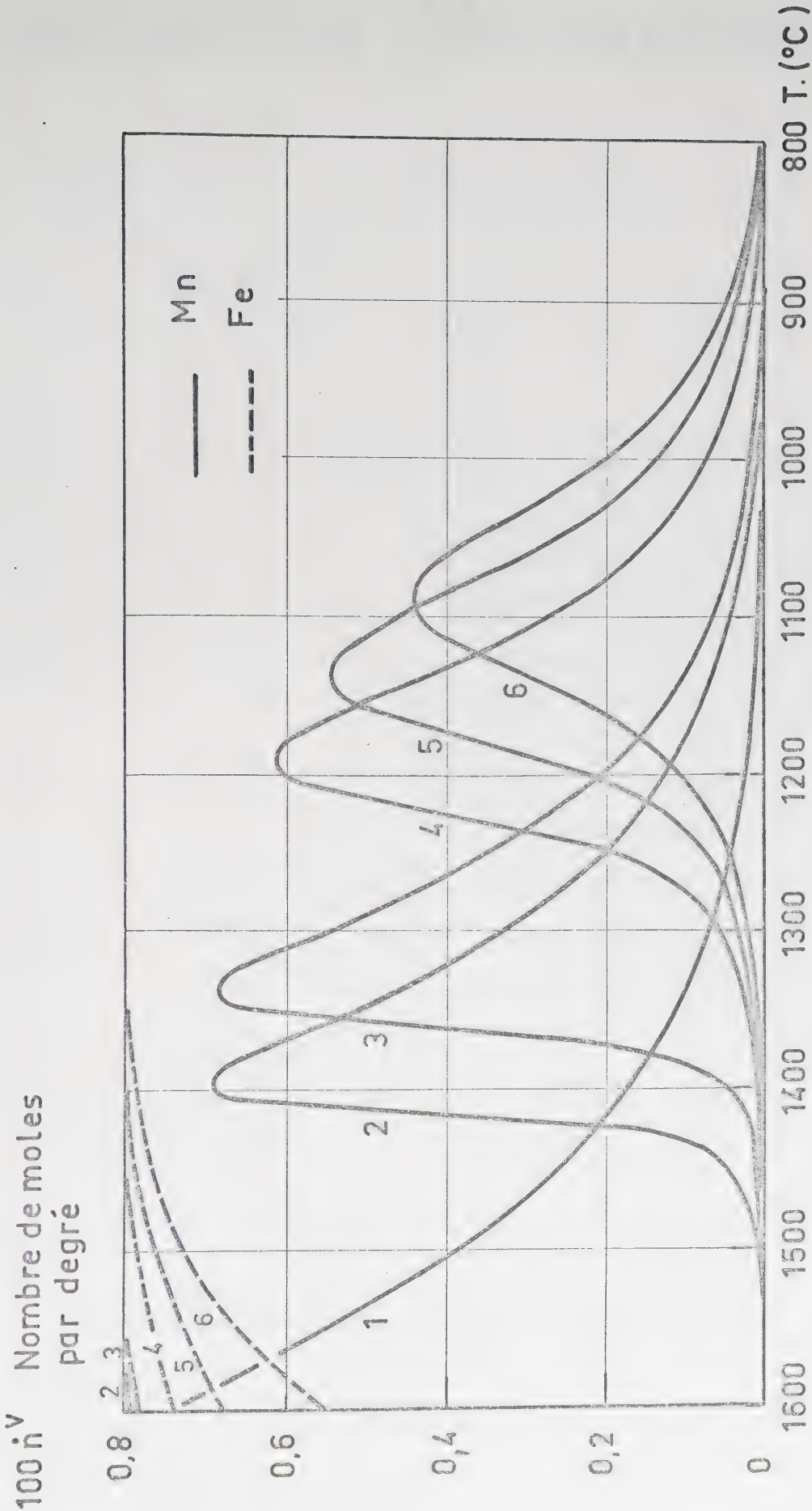
$\dot{n}$ - nombre de moles déposées dans une tranche
comprise entre T et T-dT

--- Fe
— Mn

CONDENSATION D'UNE VAPEUR A 90 % DE MANGANESE

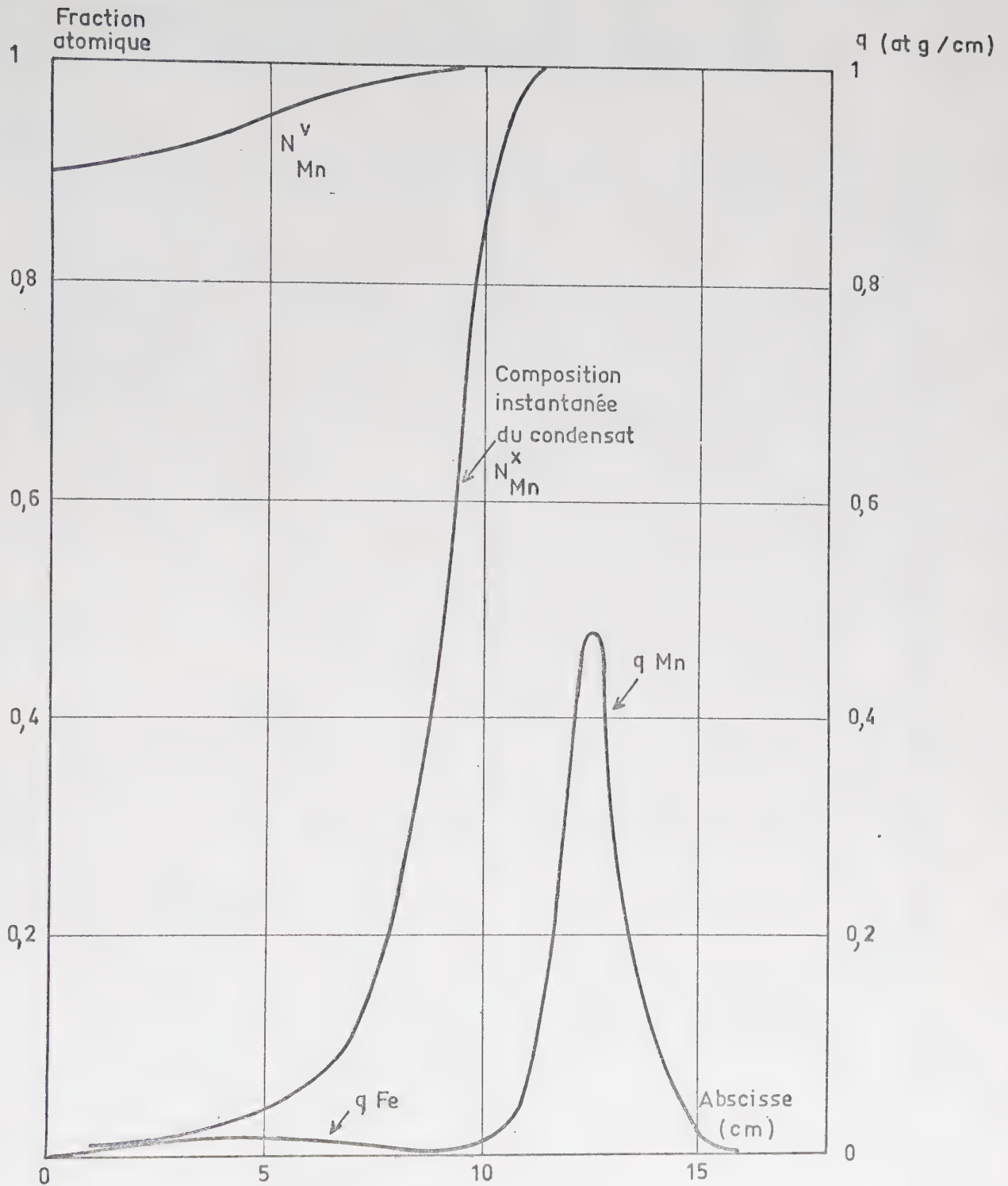


DIFFERENTES COMPOSITIONS DE LA VAPEUR INITIALE



Vapeur initiale -	1	$N_{Mn} = 1,0$	4	$N_{Mn} = 0,950$
	2	$= 0,995$	5	$= 0,900$
	3	$= 0,990$	6	$= 0,800$

CONDENSATION D'UNE VAPEUR A 90% DE MANGANESE

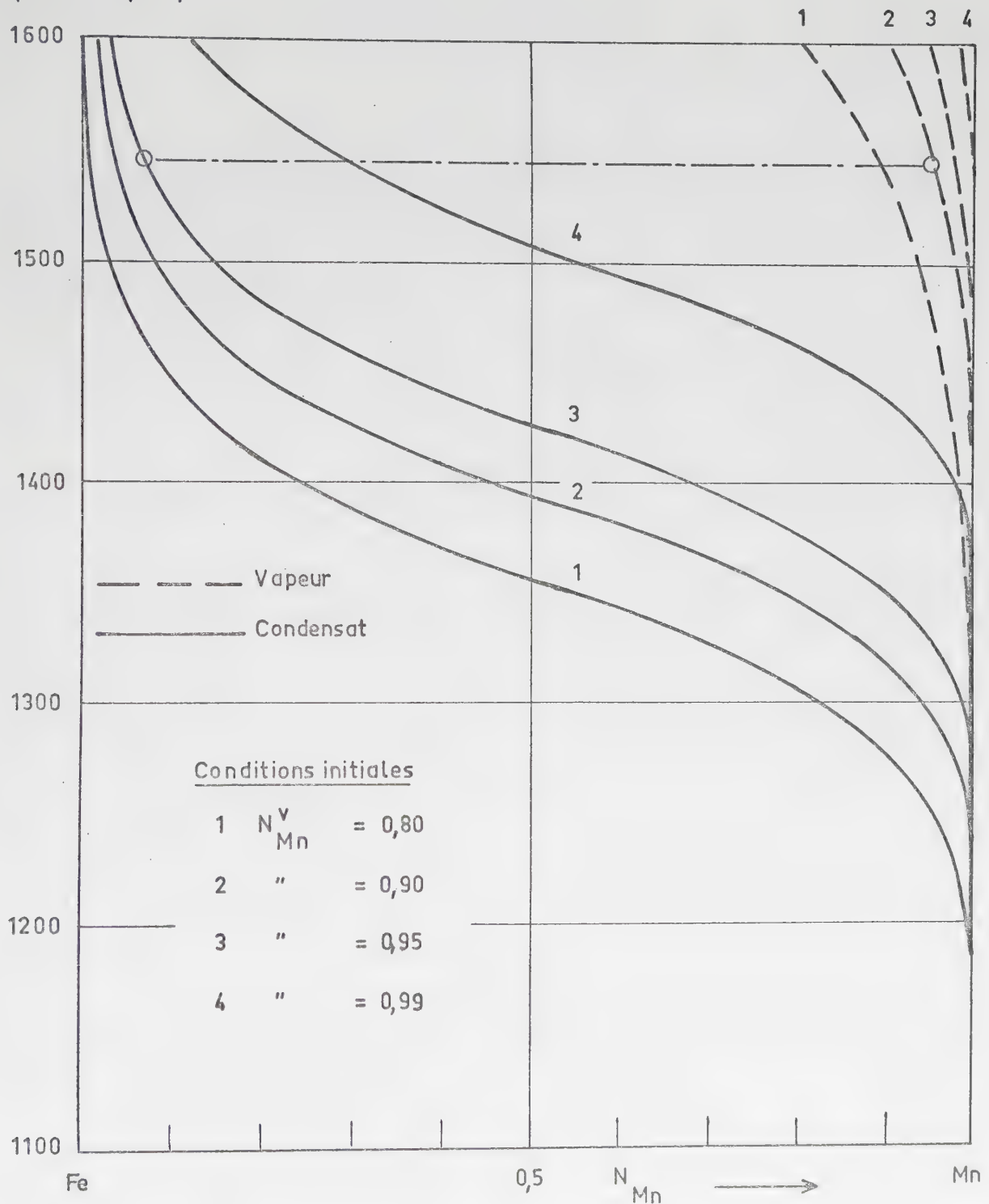


q : nombre d'atome-grammes déposés dans une tranche comprise entre x et $x + dx$

N^x_{Mn} : composition du condensat déposé entre x et $x + dx$

EVOLUTION DE LA VAPEUR ET DU CONDENSAT POUR DIFFERENTES CONDITIONS INITIALES

Température (°C)



A N N E X E G

METHODES ANALYTIQUES

La plupart des méthodes utilisées sont classiques et nous n'en mentionnerons que le principe. Nous insisterons sur la mise en solution des métaux et alliages, particulièrement difficile dans certains cas.

MISE EN SOLUTION DU CONDENSAT

Le condensat se trouve déposé à l'intérieur d'un tube d'alumine recristallisée. Ce dernier est cassé grossièrement et soumis à une attaque chlorhydrique de quelques heures.

Une seconde attaque dans le même milieu a lieu après filtration de la solution initiale et calcination du résidu. La solution finale obtenue après filtration est soumise au dosage du fer et du manganèse

Le résidu solide subit ensuite une attaque sulfurique énergique; au voisinage de l'ébullition, quelques gouttes d'eau oxygénée sont ajoutées à la solution. Cette attaque est renouvelée plusieurs fois jusqu'à disparition de la coloration brune prise par l'alumine et due à la présence d'oxydes supérieurs du manganèse.

Après ébullition énergique destinée à chasser l'eau oxygénée, la solution est analysée en manganèse.

MISE EN SOLUTION DES PRELEVEMENTS

Les prélèvements sous forme de "crayons" aspirés ou de copeaux d'alliage enlevés manuellement des tiges de tungstène sont attaqués en général par l'acide chlorhydrique.

Dans le cas des alliages ternaires contenant du silicium, le milieu d'attaque est modifié; on utilise un mélange nitrique perchlorique jusqu'à obtention de fumées perchloriques avec précipitation de silice. Après filtration SiO_2 est dosé.

La solution est reprise à l'acide fluorhydrique destiné à chasser SiO_2 ; le résidu subit une fusion au sulfate acide de sodium, et rejoint le filtrat après attaque chlorhydrique.

DOSAGE DU MANGANESE

Le manganèse est dosé par photométrie d'absorption du complexe coloré MnO_4^- en milieu sulfophosphorique. Tout le manganèse en solution est amené à l'état d'ion MnO_4^- par oxydation au périodate de sodium. La mesure est effectuée à la longueur d'onde de 530.10^{-9} m.

DOSAGE DU FER

Le fer peut être dosé de deux manières différentes :

- a) dosage par volumétrie avec le bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), l'indicateur (diphénylamine sulfate de sodium) permettant d'estimer le virage à une goutte près.
- b) dosage par photométrie d'absorption du complexe rose-orangé que forme le fer avec le chlorhydrate d'orthophénanthroline; la mesure est effectuée en milieu tamponné, à la longueur d'onde de 510.10^{-9} m.

DOSAGE DU SILICIUM

Le silicium est dosé par gravimétrie, à partir d'un précipité de silice.

DOSAGE DE L'OXYGENE

L'oxygène est dosé à partir de l'oxyde de carbone CO provenant de la désoxygénation du métal étudié par le carbone. Pour cela, le métal est fondu dans un creuset de graphite et l'oxyde de carbone formé, transporté par un courant d'argon purifié, est oxydé quantitativement en CO_2 par passage sur le réactif de SCHULTZE (I_2O_5 sur gel d'alumine en milieu sulfurique). Ce CO_2 est ensuite fixé dans une solution de soude diluée (N/400) et peut être dosé par mesure de la variation de la conductibilité ainsi produite au sein de la solution (appareil WÖSTHOFF).

DOSAGE DU CARBONE

Le carbone est dosé à partir du CO_2 provenant de son oxydation. Pour cela le métal est brûlé dans un courant d'oxygène purifié; la quantité de CO_2 formé est déterminée par la méthode décrite ci-dessus.

D E U X I E M E P A R T I E

ETUDE DE QUELQUES METHODES D'ESTIMATION
DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES D'ALLIAGES TERNAIRES
A PARTIR DE DONNEES RELATIVES AUX TROIS BINAIRES LIMITROPHES

INTRODUCTION

Grâce à la naissance de nouvelles techniques expérimentales et à l'amélioration de celles existantes, on assiste ces dernières années à une multiplication des connaissances thermodynamiques relatives aux corps purs et aux systèmes binaires. Si, actuellement, la plupart des éléments et un grand nombre de systèmes binaires ont fait l'objet d'études permettant d'accéder à leurs propriétés thermodynamiques, il serait illusoire de nourrir de tels espoirs à l'égard des systèmes à plus de deux constituants.

Or, les alliages de quelque intérêt commercial ne contiennent que rarement deux constituants. On mesure ainsi l'étendue du fossé qui sépare les données cohérentes existantes et celles qui seraient nécessaires à une meilleure compréhension des processus industriels complexes.

Il semble tentant d'utiliser les renseignements relatifs à des systèmes simples, binaires par exemple, pour obtenir des informations sur des systèmes à plus de deux constituants. Cette démarche ne peut être envisagée rigoureusement que si on lui adjoint un modèle élaboré rendant compte des interactions entre atomes en présence. De tels modèles existent (1), toutefois, leur utilisation nécessite la détermination préalable d'un certain nombre de paramètres par un traitement mathématique de données brutes.

Une seconde possibilité, de mise en oeuvre plus rapide et plus souple consiste à procéder à des estimations de type topologique à l'aide de formules empiriques utilisant directement les données binaires brutes.

Or, un certain nombre d'équations ont été proposées (2 à 6), mais la plupart de leurs auteurs se sont contentés par le passé de ne confronter avec la réalité expérimentale que leur propre approche, ce qui rend difficile toute comparaison des différentes méthodes.

Dans une première partie, nous montrons comment des considérations géométriques, puis analytiques, permettent de mettre au point des formules d'estimation dont nous comparons les propriétés.

Dans une seconde partie, application est faite à un ternaire connu, Fe-Cr-Ni, et ensuite à un ternaire non encore étudié à ce jour, Fe-Mn-Si. Ces deux systèmes représentent en effet deux cas extrêmes : le premier est le siège d'interactions relativement faibles, les trois binaires limitrophes ne s'éloignant que peu de l'idéalité ; pour le second par contre, les caractéristiques très différentes des binaires permettent d'envisager un système ternaire très éloigné de l'idéalité.

I. METHODES D'ESTIMATION ETUDIEES - DEFINITIONS

I.1. GENERALITES

- Considérons un système ternaire A B C et un alliage m de composition N_A, N_B, N_C . Le problème consiste à déterminer les fonctions thermodynamiques du système ternaire à partir de celles supposées connues des 3 binaires AB, AC, BC.
- Nous nous limiterons dorénavant à l'étude de la fonction enthalpie libre d'excès ΔG^{XS} car elle présente l'intérêt d'être identiquement nulle pour une solution idéale. Il va sans dire que toute autre fonction d'excès aurait pu être étudiée de même.

Nous cherchons donc à expliciter une relation du type :

$$\Delta G_{ABC}^{XS} = f \left(N_A, N_B, N_C, \Delta G_{AB}^{XS}, \Delta G_{BC}^{XS}, \Delta G_{AC}^{XS} \right) \quad (1)$$

- La formation de l'alliage m peut s'envisager de plusieurs manières différentes. L'enthalpie libre étant une fonction d'état du système reste conservée quel que soit le processus choisi (fig. 1).

Nous ne considérerons que deux types principaux :

a) . formation des alliages c et a ;

. mélange de c et a pour former m.

N_i : fraction atomique ternaire de i

ΔG_{ij}^{XS} : enthalpie libre d'excès du binaire ij

ΔG_{ijk}^{XS} : enthalpie libre d'excès du ternaire ijL

} i, j, k = A, B, C

Ce cas est évidemment triple par symétrie et donne un rôle singulier à l'un des constituants (ici B).

En effet, le même alliage ternaire m peut être obtenu également par mélange de b et c , par exemple :

- b) . formation des alliages a' , b' et c' ;
 . mélange des alliages a' , b' et c' pour former m .

Ce mode de formation présente l'intérêt de faire jouer des rôles symétriques à A, B, C.

Dans chacun des deux exemples précédents, nous sommes amenés à considérer des alliages binaires particuliers définis à partir du ternaire m .

L'hypothèse fondamentale des différentes méthodes d'estimation que nous allons aborder est que l'interaction ternaire découlant de la présence d'un 3ème constituant est négligeable devant celles relatives aux 3 binaires.

Autrement dit, nous admettons qu'il est possible d'écrire la variation d'enthalpie libre de mélange d'excès de l'alliage m sous la forme d'une somme pondérée de ces mêmes fonctions relatives aux 3 binaires de départ :

$$\Delta G_{ABC}^{XS} = \sum f_{ij} (N_i, N_j) \cdot \Delta G_{ij}^{XS} \quad (2)$$

Il est clair que les différentes méthodes d'estimation vont se différencier par le choix des alliages binaires de départ et des fonctions de pondération f_{ij} .

1.2. REPRESENTATION GEOMETRIQUE

Il est commode dans certains cas de représenter dans l'espace les grandeurs que nous utilisons.

On considère le diagramme suivant (fig. 2) :

- plan de base A, B, C des concentrations ;
- les ΔG^{XS} sont portés sur un axe perpendiculaire à ABC, l'origine étant prise dans le plan A'B'C'.

Chaque binaire ij est caractérisé par sa courbe ΔG_{ij}^{XS} .

On définit ainsi, pour l'ensemble du triangle de composition, une surface d'enthalpie libre d'excès : à chaque alliage m, correspond une valeur de l'enthalpie libre d'excès $\Delta G_m^{XS} = \overline{m'M}$, M étant l'intersection de la surface et de la verticale en m.

Cette surface dont on ne connaît que les intersections avec 3 plans n'est évidemment pas déterminée ainsi de manière unique.

Toutefois, l'expérience montre que, pour des phases homogènes, elle présente en général peu d'accidents et reste d'un ordre peu éloigné de celui des courbes d'enthalpie libre d'excès binaires.

Le problème de l'estimation revient donc à approcher le point M inconnu par un point dont les coordonnées se calculent aisément à partir de considérations géométriques.

I.3. ETUDE GEOMETRIQUE

Nous avons remarqué précédemment qu'un alliage m pouvait être obtenu de plusieurs manières différentes à partir de A, B, C.

Le tableau ci-après résume les compositions des différents alliages binaires envisagés pour la formation d'un alliage ternaire donné.

Alliage considéré	Système considéré	Composition de l'alliage			Enthalpie libre d'excès ΔG^{XS}
		A	B	C	
m	ABC	N_A	N_B	N_C	ΔG_{ABC}^{XS}
a	BC	0	N_B	$1-N_B$	$(\Delta G_{BC}^{XS})_{N_B}$
b	AC	N_C	0	$1-N_C$	$(\Delta G_{AC}^{XS})_{N_C}$
c	AB	N_A	$1-N_A$	0	$(\Delta G_{AB}^{XS})_{N_A}$
a'	BC	0	$N_B/(1-N_A)$	$N_C/(1-N_A)$	$(\Delta G_{BC}^{XS})_{N_B/N_C}$
b'	AC	$N_A/(1-N_B)$	0	$N_C/(1-N_B)$	$(\Delta G_{AC}^{XS})_{N_A/N_C}$
c'	AB	$N_A/(1-N_C)$	$N_B/(1-N_C)$	0	$(\Delta G_{AB}^{XS})_{N_A/N_B}$

I.3.1. Mélange selon le schéma (a) (fig. 1)

Nous formons d'abord les alliages binaires a et c puis nous les mélangeons pour obtenir m.



La formation de l'alliage c s'accompagne d'une variation d'enthalpie libre d'excès $(\Delta G_{AB}^{XS})_{N_B}$ visualisée sur la figure 2 :

$$(\Delta G_{AB}^{XS})_{N_B} = \overline{c'\gamma}$$

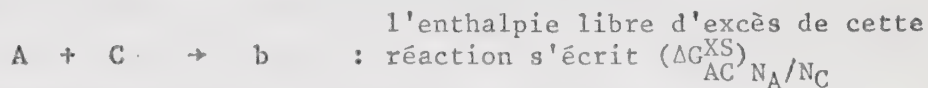
de même pour a : $(\Delta G_{BC}^{XS})_{N_B} = \overline{a'\alpha}$

Il est impossible empiriquement de déterminer l'enthalpie libre d'excès de mélange de a et de c sans faire appel à un modèle d'interaction.

Nous faisons l'hypothèse que les alliages c et a se mélangent de la même manière que A et C, c'est-à-dire comme si le constituant B n'occasionnait aucune perturbation.

Cette approximation est d'autant plus justifiée que A et C ont des propriétés voisines (valences, rayon atomique ...) et que la solution AC présente des caractères de régularité plus marqués.

Dans ces conditions, le ΔG^{XS} de mélange de a et de c s'exprimera en fonction de celui de A et C pour former b.



Elle est représentée à la fig. 2 par b' β .

On peut ainsi décomposer ΔG_{ABC}^{XS} en 2 termes :

$$\overline{m'M} = \Delta G_{ABC}^{XS} = \overline{m'\omega} + \overline{\omega M} \quad (3)$$

ω , dans le plan vertical cc' à a, est l'intersection de m m' et de $\alpha\gamma$.

. $\overline{m'\omega}$: correspond à la juxtaposition des deux alliages binaires a et c

On montre facilement que :

$$\overline{m'\omega} = \left[\frac{N_A}{1 - N_B} \cdot \Delta G_{AB}^{XS} + \frac{N_C}{1 - N_B} \cdot \Delta G_{BC}^{XS} \right]_{N_B} \quad (4)$$

. $\overline{\omega M}$: correspond au mélange de a et c.

$\overline{\omega M}$ est inconnu puisque, la surface étant inconnue, son intersection $\gamma M \alpha$ avec le plan à N_B constant l'est aussi.

En raison de l'hypothèse faite antérieurement, nous supposons que cette courbe $\gamma M \alpha$ est homothétique de $A'B'C'$, qui représente le ΔG_{AC}^{XS} dans un certain rapport ρ lié à N_B .

Il est commode d'exprimer ρ par un polynôme en N_B

$$\rho = (1 - N_B)^n.$$

Pour le mélange de a et c, on peut écrire :

$$\overline{\omega M} = (1 - N_B)^n \cdot (\Delta G_{AC}^{XS})_{N_A/N_C} \quad (5)$$

L'équation finale est donc la suivante, si l'on considère ce type de mélange :

$$\Delta G_{ABC}^{XS} = \left[\frac{N_A}{1 - N_B} \cdot \Delta G_{AB}^{XS} + \frac{N_C}{1 - N_B} \cdot \Delta G_{BC}^{XS} \right]_{N_B} + (1 - N_B)^n \cdot (\Delta G_{AC}^{XS})_{N_A/N_C} \quad (6)$$

On retrouve les équations proposées :

- en 1960, par BONNIER, avec $n = 1$; (2)

- en 1965, par TOOP, avec $n = 2$. (4)

Remarquons de nouveau que ces équations font jouer un rôle particulier au constituant B (ou au système AC).

Elles s'adaptent particulièrement bien au cas où le système AC n'est pas trop irrégulier et où A et C présentent des affinités du même ordre pour B.

1.3.2. Mélange selon le schéma (b)

Dans ce cas, on constate que A, B, C jouent des rôles symétriques. L'alliage m est obtenu, par exemple, par mélange de a' et c'.

On peut se ramener au cas précédent en définissant des alliages c et a à N_B constant.

Le mélange de c et a permet d'obtenir l'alliage m, mais la difficulté réside dans le calcul des termes $\Delta G_{(a)}^{XS}$ et $\Delta G_{(c)}^{XS}$ à partir de $\Delta G_{(a')}^{XS}$ et $\Delta G_{(c')}^{XS}$.

En effet, si l'on ne connaît pas l'équation des courbes ΔG_{BC}^{XS} et ΔG_{AB}^{XS} dans les binaires BC et AB, il n'est pas possible de calculer la variation d'ordonnée correspondant à une variation d'abscisse donnée.

Par contre, si on suppose les solutions BC et AB régulières, on montre facilement que :

$$(\Delta G_{AB}^{XS})_{N_A/N_B} = (\Delta G_{AB}^{XS})_{N_B} \cdot \frac{N_A}{(1 - N_C)^2} \cdot \frac{1}{(1 - N_B)} \quad (7)$$

Par suite, pour l'alliage m, on aura :

$$\begin{aligned} \Delta G_{ABC}^{XS} = & (1 - N_C)^2 (\Delta G_{AB}^{XS})_{N_A/N_B} + (1 - N_A)^2 \cdot (\Delta G_{BC}^{XS})_{N_B/N_C} \\ & + (1 - N_B)^n \cdot (\Delta G_{AC}^{XS})_{N_A/N_C} \end{aligned} \quad (8)$$

Etant donné que cette méthode est symétrique, on prendra $n = 2$ pour conserver cette symétrie et on obtient ainsi la relation de KOHLER proposée en 1960 et reprise par TOOP en 1966 (3, 5).

En fait, cette méthode d'estimation consiste à exprimer que l'enthalpie libre d'excès de l'alliage m est une somme pondérée des ΔG^{XS} des alliages a, b, c de départ, la pondération se faisant selon la règle des segments inverses.

I.4 . ETUDE FORMELLE

Les résultats obtenus précédemment par des considérations géométriques peuvent être facilement retrouvés de manière formelle :

Supposons que les 3 solutions binaires ij soient régulières :

$\Delta G_{ij}^{XS} = \alpha_{ij} \cdot x_i \cdot x_j$ avec α_{ij} fonction de DARKEN, caractéristique du binaire ij régulier :

$$\alpha_{ij} = \frac{\ln \gamma_i}{(1 - x_i)^2}$$

x_i : fraction atomique dans le binaire ij.

Admettons en outre qu'un 3ème constituant ne vient pas modifier le α_{ij} du binaire opposé. On peut écrire alors pour le ternaire supposé régulier ij lui aussi :

$$\Delta G_{ABC}^{XS} = \sum \alpha_{ij} N_i N_j \quad [9]$$

Nous avons considéré précédemment deux processus de formation de l'alliage ternaire m.

Si nous exprimons dans chaque binaire ij, α_{ij} en fonction de ΔG_{ij}^{XS} , nous obtenons facilement :

a) la formule de TOOP ; (4)

b) la formule de KOHLER. (3)

On voit donc que, pour une solution régulière formée de 3 binaires réguliers, les formules de TOOP et de KOHLER ne sont que deux expressions de la même équation où l'on considère successivement deux systèmes de coordonnées différents.

Ces deux équations, valables rigoureusement dans le cas où les trois binaires et le ternaire présentent un comportement régulier, peuvent également - comme nous le verrons plus loin, rendre compte des propriétés thermodynamiques de systèmes non réguliers.

Remarque :

Dès lors, on peut se demander où se trouve l'intérêt de ces formules d'estimation puisqu'elles découlent de la même équation, et pourquoi ne pas utiliser cette même équation beaucoup plus simple.

En fait, elle nécessite au préalable le calcul des α_{ij} relatifs à chaque binaire, valeurs entachées d'une certaine erreur qui est introduite dans la formule ternaire, et celle-ci représente mal la réalité.

Par contre, en injectant dans la formule d'estimation des données expérimentales, on peut s'attendre à une compensation des erreurs ; on constate d'ailleurs que, même pour des systèmes s'écartant de la régularité, les équations proposées fournissent des estimations correctes.

Remarquons aussi, et nous y reviendrons plus loin, que la formule de BONNIER ne s'obtient pas à partir des équations de régularité.

1.5. PROPRIETES DES 3 METHODES D'ESTIMATION

- Les formules de ΔG_{ABC}^{XS} étant établies, il est évident que l'on peut calculer les grandeurs partielles relatives à chaque constituant, à partir, cette fois, des grandeurs intégrales binaires et des grandeurs partielles binaires.

Les expressions obtenues sont en général assez lourdes à manipuler.

Toutefois, la méthode de TOOP permet d'écrire l'équation simple suivante, pour le constituant privilégié B :

$$\overline{\Delta G}_B^{XS} = \left[\frac{N_A}{1 - N_B} \cdot \overline{\Delta G}_{B(AB)}^{XS} + \frac{N_C}{1 - N_B} \cdot \overline{\Delta G}_{B(BC)}^{XS} \right]_{N_B} \quad [10]$$

$$- (1 - N_B)^2 \cdot (\Delta G_{AC}^{XS})_{N_A/N_C}$$

On peut chiffrer ainsi l'écart à l'interpolation linéaire entre AB et BC pour le $\log \gamma_B$.

Si on fait tendre $N_B \rightarrow 0$, on obtient l'expression proposée par DARKEN (7) puis ALCOCK et RICHARDSON (8) pour rendre compte de la dissolution d'un constituant B en solution diluée dans un binaire AC, dans le cas où les solutions sont régulières.

Remarquons que la formule de KOHLER permet d'arriver au même résultat contrairement à celle de BONNIER.

- Les formules précédentes ont été établies à partir de l'enthalpie libre d'excès.

Il est intéressant de remarquer que si les 3 binaires sont idéaux ainsi que le ternaire, on peut écrire que :

$$\Delta G_{ABC}^{id} = N_A \ln N_A + N_B \ln N_B + N_C \ln N_C \quad [11]$$

$$\begin{aligned} \text{ou } \Delta G_{ABC}^{id} = & \left(\frac{N_A}{1 - N_B} \cdot \Delta G_{AB}^{id} + \frac{N_C}{1 - N_B} \cdot \Delta G_{BC}^{id} \right)_{N_B} \\ & + \left(1 - N_B \right) \cdot \left(\Delta G_{AC}^{id} \right)_{N_A/N_C} \end{aligned} \quad [12]$$

Cette expression est tout à fait semblable à la formule de BONNIER.

Cette dernière permet d'estimer non seulement les grandeurs d'excès, mais aussi directement les grandeurs de mélange.

$$\begin{aligned} \Delta G_{ABC}^M = & \left(\frac{N_A}{1 - N_B} \cdot \Delta G_{AB}^M + \frac{N_C}{1 - N_B} \cdot \Delta G_{BC}^M \right)_{N_B} \\ & + \left(1 - N_B \right) \left(\Delta G_{AC}^M \right)_{N_A/N_C} \end{aligned} \quad [13]$$

- Nous avons vu précédemment que les méthodes d'estimation de BONNIER et de TOOP donnaient un rôle singulier à l'un des constituants (ici B).

Les résultats obtenus ne sont pas nécessairement identiques si l'on donne ce rôle successivement aux 3 constituants.

Toutefois il ne semble pas que, pour la méthode de BONNIER, une permutation des trois indices puisse donner une valeur "la plus probable" de la grandeur calculée. En effet, cette formule est dissymétrique, par essence, et le constituant singulier doit être choisi à partir des propriétés connues des systèmes binaires.

II. APPLICATION DES METHODES D'ESTIMATION

Un programme de calcul automatique a été mis au point pour effectuer à l'aide d'une fonction SPLINE les différentes interpolations nécessaires à l'utilisation des trois formules envisagées.

II.1. SYSTEME FeCrNi à 1873 K

II.1.1. Données binaires Fe-Ni; Fe-Cr, Cr-Ni et ternaires Fe-Cr-Ni

Le système Fe-Cr-Ni est particulièrement intéressant car il ne s'écarte pas trop des caractères de régularité que réclament les 3 méthodes.

En effet, les 3 atomes sont de tailles voisines et les 3 binaires sont sensiblement réguliers, le système Fe-Cr étant même pratiquement idéal dans le domaine liquide.

Les données expérimentales ont été choisies :

- pour Fe-Ni : compilation HULTGREN (9) → AC
- pour Fe-Cr : travaux de FRUEHAN (10) → AB
- pour Ni-Cr : travaux de ST PIERRE et al. (11) → BC

Le système ternaire présente l'avantage d'avoir été étudié de manière systématique dans le domaine des solutions liquides à 1873 K, par St PIERRE et al. (11); cette étude nous servira de référence pour la comparaison des trois méthodes envisagées.

II.1.2. Résultats des estimations ternaires

Nous avons calculé les valeurs de $\Delta G_{\text{FeCrNi}}^{\text{XS}}$ à 1873 K, dans la partie de solution liquide du diagramme de phases (12); les intersections de la surface d'enthalpie libre avec des plans à N_{Cr} constant sont reportées, pour chaque méthode, sur les figures 3 à 6.

On constate que les méthodes de TOOP et de KOHLER fournissent des résultats sensiblement identiques. La méthode de BONNIER conduit à des valeurs plus grandes en valeur absolue; ceci est dû à l'influence du terme final $[(1 - N_B) \cdot \Delta G_{AC}^{XS}]_{N_A/N_C}$.

La figure 7 présente les courbes d'isoenthalpie libre d'excès en coordonnées ternaires; les trois méthodes ne s'écartent de manière notable l'une de l'autre que dans le domaine où N_{Fe}/N_{Ni} est différent de 1. D'une manière générale, les résultats des équations de TOOP et de KOHLER ne diffèrent que de peu entre eux mais s'éloignent sensiblement de ceux issus de la formule de BONNIER.

Les activités du fer et du nickel, calculées par la méthode de KOHLER, pour deux alliages ternaires à 5 % atomique et 20 % atomique de chrome apparaissent sur les figures 8 et 9.

II.1.3. Comparaison des estimations avec la littérature

La comparaison avec les résultats des mesures (11), sur la base des valeurs de l'enthalpie libre d'excès, fait apparaître (figures 3 à 6) un accord relativement bon. En général toutefois le calcul conduit à des courbes présentant un maximum plus accentué bien que l'on puisse observer un comportement contraire pour l'alliage à 10 % Cr. Pour l'alliage à 20 % Cr les formules de TOOP et de KOHLER représentent remarquablement bien la solution ternaire.

Compte tenu de l'incertitude expérimentale estimée par St PIERRE à 20 %, les trois méthodes, même celle de BONNIER qui s'écarte systématiquement des deux autres, fournissent une représentation valable de l'enthalpie libre d'excès du système Fe-Cr-Ni à 1873 K.

Les diagrammes d'activités obtenus par la méthode de KOHLER (figure 8 et 9) apparaissent en bon accord avec les mesures expérimentales, les alliages à faibles teneurs en chrome et en nickel étant toutefois moins bien représentés d'une manière générale. En effet, la déviation à l'idéalité du nickel est plus forte et celle du fer plus faible que ce que laissent prévoir les calculs.

Ceci pourrait être dû au fait que dans la méthode de KOHLER on procède à la formation d'un alliage ternaire dilué en B par exemple, à partir d'alliages binaires non nécessairement dilués en B, ce qui n'est pas le cas des deux autres méthodes.

En conclusion de cette application au système Fe-Cr-Ni, il apparaît difficile de proposer l'une des trois méthodes plutôt que les autres. Les écarts observés avec les résultats d'expérimentations ne semblent pas significativement différents de ceux issus du calcul, compte tenu de l'incertitude des mesures.

II.2. SYSTEME Fe-Mn-Si à 1873 K

=====

II.2.2. Données binaires Fe-Mn, Fe-Si, Si-Mn

Les données relatives aux trois binaires ont été choisies de la manière suivante :

- . pour Fe-Mn : données proposées dans la première partie
de cette étude. (Tableaux VIII et IX) → AC
- . pour Fe-Si : compilation de CHART (13) → AB
- . pour Mn-Si : données de GERTMAN et GELD (14) → BC

Les trois systèmes constitutifs du ternaire Fe-Mn-Si présentent des propriétés très sensiblement différentes. En effet, les diagrammes d'activité Fe-Si et Mn-Si mettent en évidence des déviations négatives à la loi de RAOULT très marquées, alors que le système Fe-Mn, régulier, manifeste une déviation légèrement positive.

II.2.2. Résultats des estimations ternaires

Nous avons calculé les valeurs de l'enthalpie libre d'excès du système Fe-Mn-Si et les résultats sont reportés à la figure 10.

On constate que les trois méthodes conduisent à des allures de courbes d'iso ΔG^{XS} tout à fait semblables.

Dans le domaine des solutions diluées en Silicium, pour des fractions atomiques de Silicium inférieures à 0,3 il n'est pas possible de déceler un écart significatif entre les résultats.

Dans le reste du diagramme, les valeurs obtenues par les méthodes de TOOP et de BONNIER restent très semblables. La formule de KOHLER conduit, d'une manière générale, à des valeurs moins négatives que les deux précédentes.

Il ne nous a pas semblé souhaitable d'effectuer des permutations circulaires des éléments A, B et C dans les deux méthodes dissymétriques. En effet, les hypothèses faites lors de la mise en forme des équations de BONNIER et de TOOP imposent dans le cas traité de donner le rôle singulier (B) au constituant Si, car le système Fe-Mn est considéré comme régulier.

Il est impossible de faire un choix parmi les résultats obtenus, car on ne dispose d'aucune donnée expérimentale sur un domaine de composition suffisamment important. Toutefois, on peut considérer comme encourageant le fait que les résultats obtenus ne s'écartent pas trop les uns des autres.

CONCLUSION

Deuxième partie

En conclusion de cette étude comparative de trois formules d'estimation des propriétés thermodynamiques d'alliages ternaires à partir de données relatives aux trois binaires limitrophes, il apparaît problématique sinon impossible de faire un choix. On peut noter cependant que les trois méthodes, dans les exemples que nous avons envisagés, ne conduisent pas à des résultats très différents les uns des autres.

D'une manière générale, toutefois, nos conclusions demanderaient à être confirmées par une analyse d'un plus grand nombre de systèmes ternaires, malheureusement les données expérimentales nécessaires à toute comparaison font bien souvent défaut.

Dans le cas d'un système à faibles interactions tel que Fe-Cr-Ni, l'écart entre les résultats des trois équations d'estimations reste du même ordre de grandeur que l'incertitude expérimentale; les formules de KOHLER et de TOOP se trouvent très proches l'une de l'autre, tandis que celle de BONNIER fournit des résultats numériquement plus élevés, en raison de l'expression de son dernier terme. Ce fait permet d'espérer appliquer avec succès cette dernière méthode à des systèmes présentant des interactions relativement importantes. En effet, ces formules empiriques d'estimation se caractérisent par le fait qu'elles ne prennent en compte que des données binaires, en négligeant toute contribution aux propriétés thermodynamiques, due aux interactions ternaires. Il en résulte donc en général, surtout dans le cas de systèmes à enthalpie libre d'excès importante, des valeurs estimées trop endothermiques. Dans ces conditions la formule de BONNIER conduisant à des valeurs numériques plus importantes, pourrait apporter une certaine compensation au fait qu'elle ne tient pas compte des interactions ternaires, dans le cas où ces dernières sont de nature exothermique.

Etablies à l'aide d'hypothèses relativement strictes, ces trois équations empiriques offrent une représentation assez satisfaisante des propriétés d'alliages ternaires même pour des solutions s'éloignant des critères exacts de la régularité. Si l'on ne peut raisonnablement espérer obtenir une description précise et exacte des propriétés thermodynamiques de systèmes ternaires sans une étude approfondie des interactions qu'ils mettent en jeu, il n'en reste pas moins exact que les méthodes empiriques d'estimation procurent rapidement et simplement une valeur approchée de la grandeur recherchée et permettent ainsi de fixer un cadre et une ligne directrice aux mesures expérimentales qui resteront toujours nécessaires.

B I B L I O G R A P H I E

1. BRION (B.), MATHIEU (J.C.), HICTER (P.), DESRE (P.)
J. Chim. Physique 1969, 66, p. 1238
2. BONNIER (E.), CABOZ (R.)
C.R. Ac. Sc. Paris 1960, 250, p. 527
3. KOHLER (F.)
Monat. Chem. 1960, 91, N° 4, p. 738
4. TOOP (G.W.)
T.M.S. AIME 1965, 233, p. 850
5. OLSON (N.J.), TOOP (G.W.)
T.M.S. AIME 1966, 236, p. 590
6. KEHLIAIAN (H.)
Bull. Ac. Pol. Sc. 1960, XIV, N° 2, p. 153
7. DARKEN (L.S.)
J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, p. 2909-14.
8. ALCOCK (C.B.), RICHARDSON (F.D.)
Acta Met. 1958, 6, p. 385-95
9. HULTGREN (R.), ORR (R.L.), ANDERSON (P.D.), KELLEY (K.K.)
Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys - J. Wiley Sons
N.Y. 1963
10. FRUEHAN (R.J.)
T.M.S. AIME 1968, 242, p. 2007

11. ST PIERRE (G.R.), GILBY (S.W.)
T.M.S. AIME 1969, 245, p. 1749
12. PUGH (J.W.), NISBET (J.D.)
J. of Metals 1950, Feb, p. 268
13. CHART (T.G.)
High Temp. - High Pressures, 1970, 2(4), p. 461-70.
14. GERTMAN (M.), GELD (B.)
Izv. Vuz. Chern Met. 1959, 9, p. 45

FORMATION DE L'ALLIAGE TERNAIRE m A PARTIR D'ALLIAGES BINAIRES

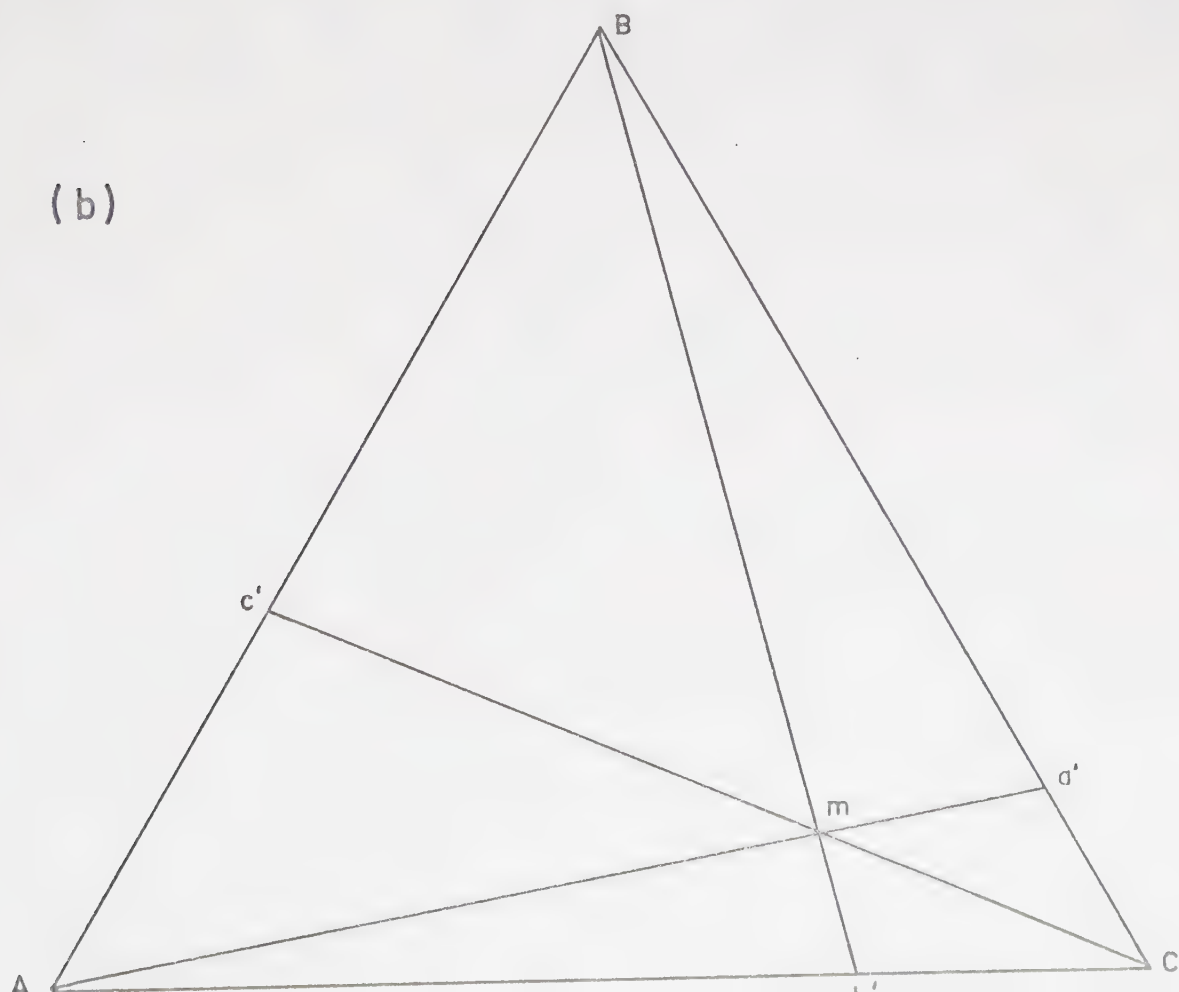
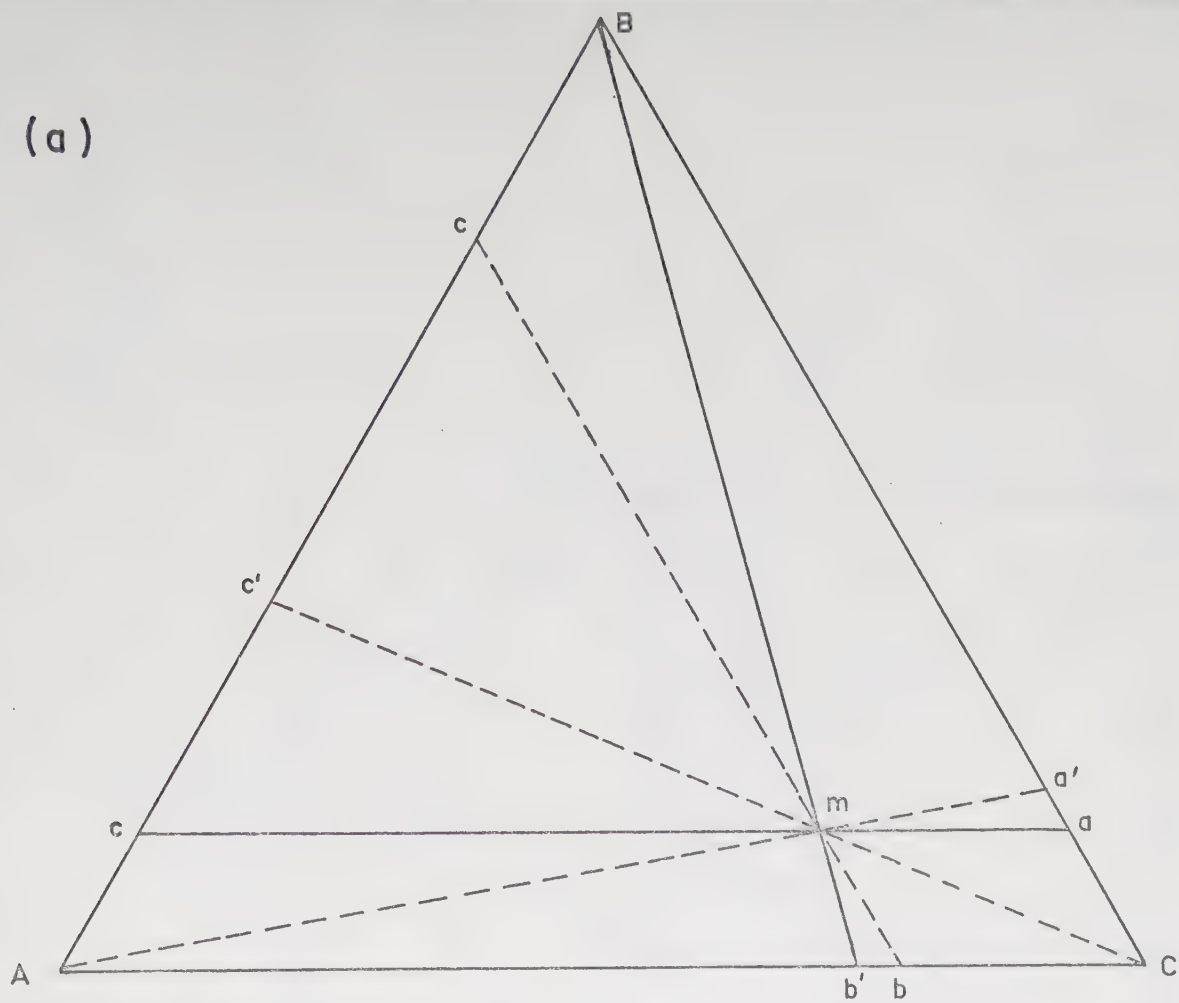
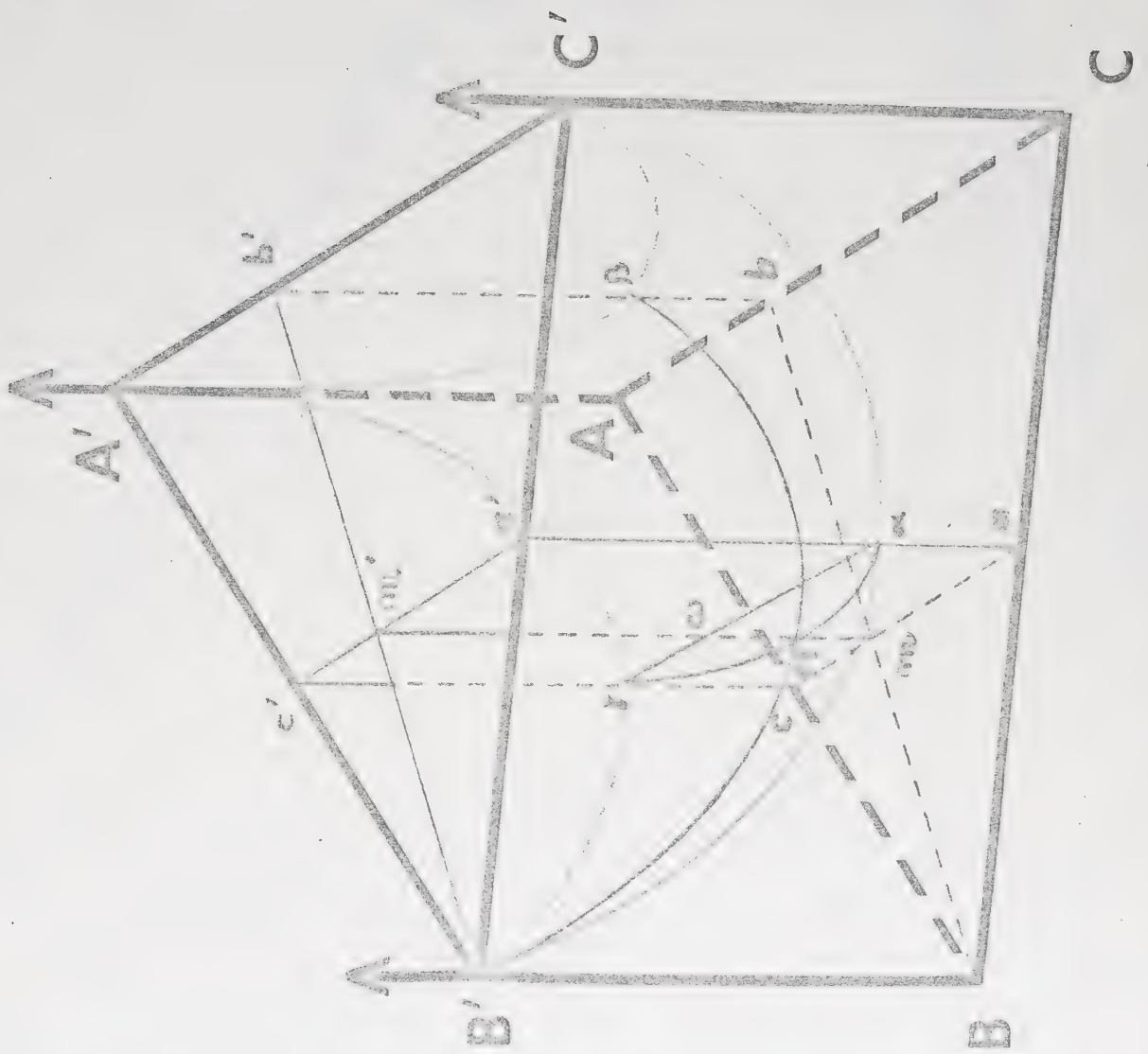


Fig: 2



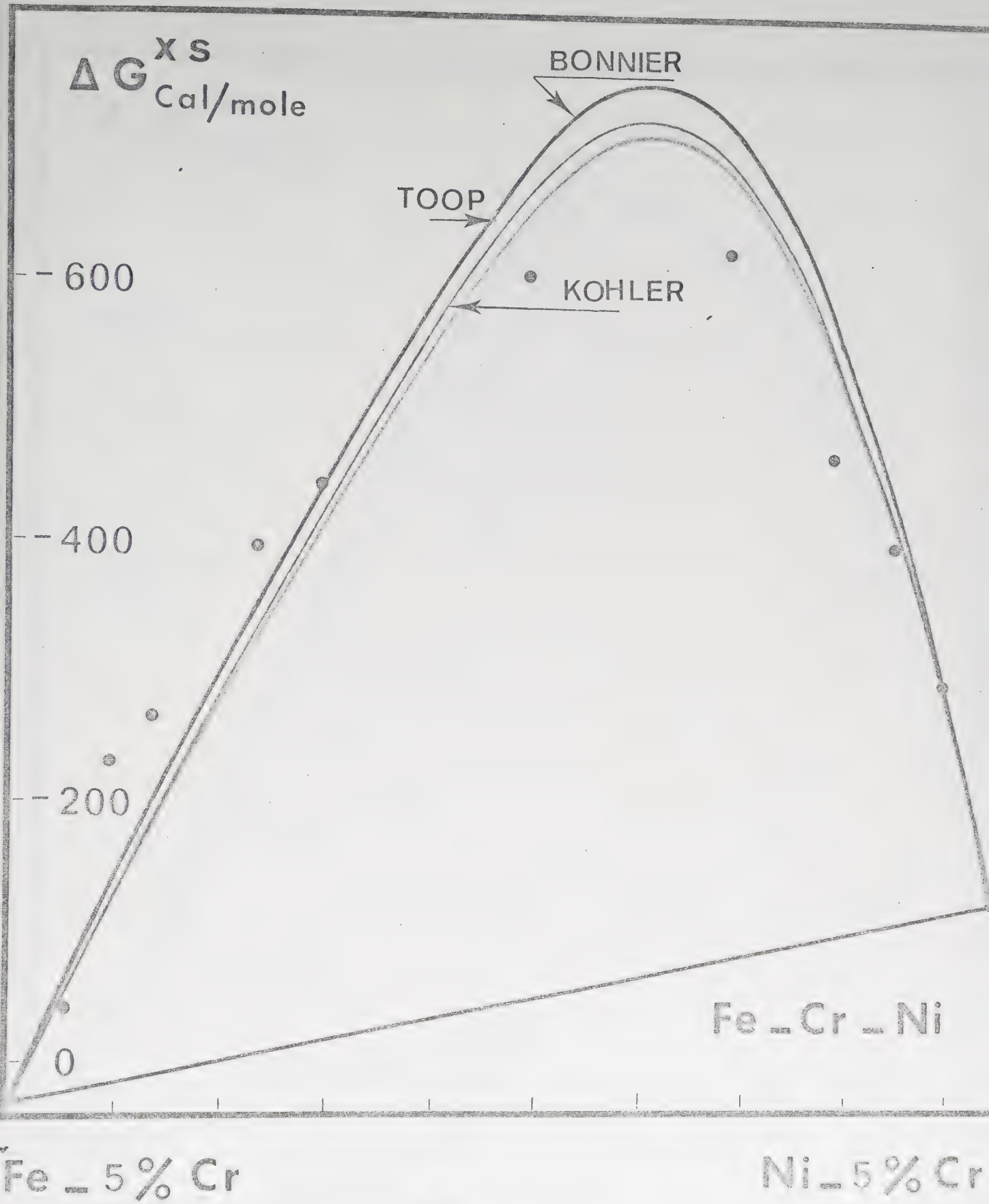


Fig:3

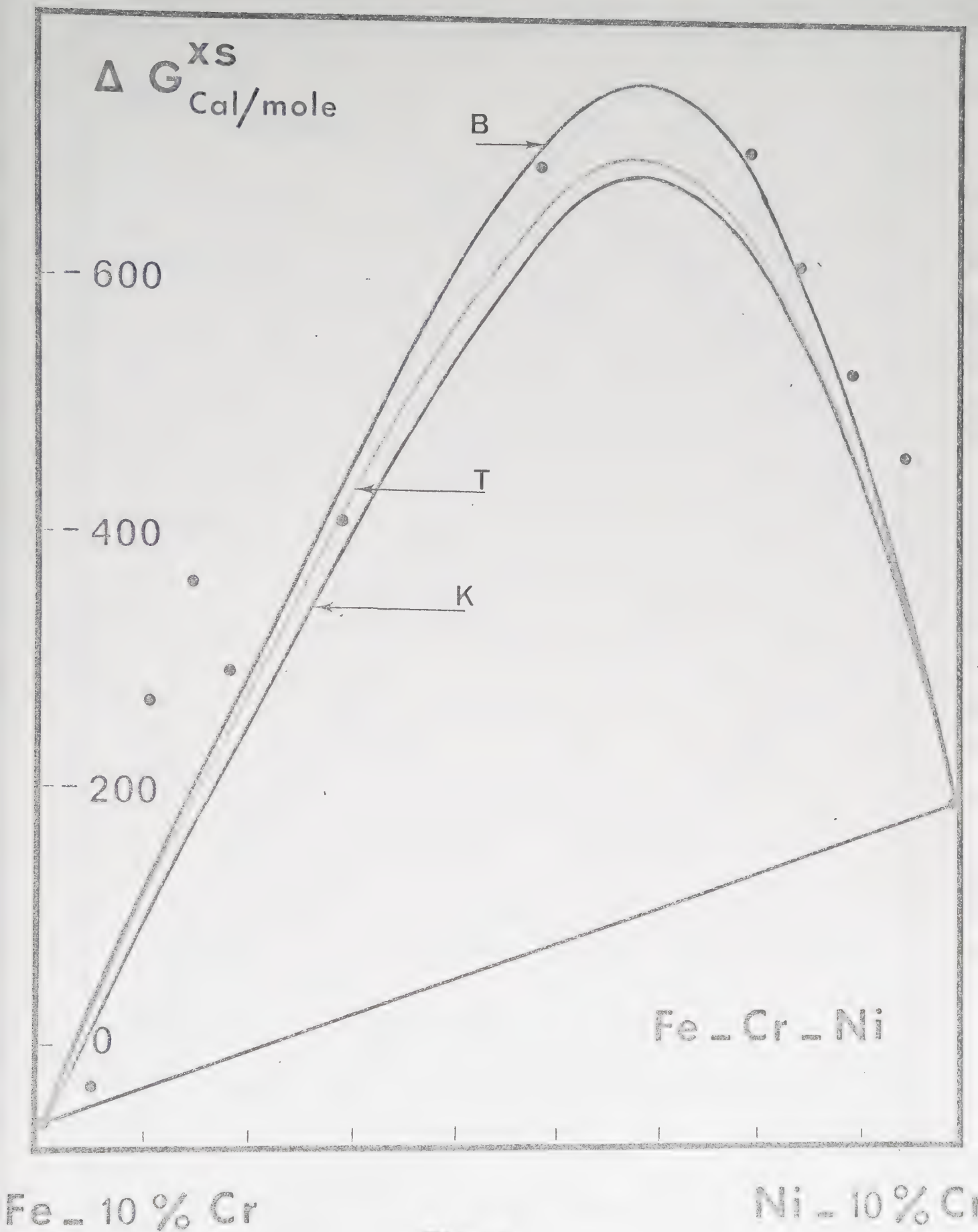
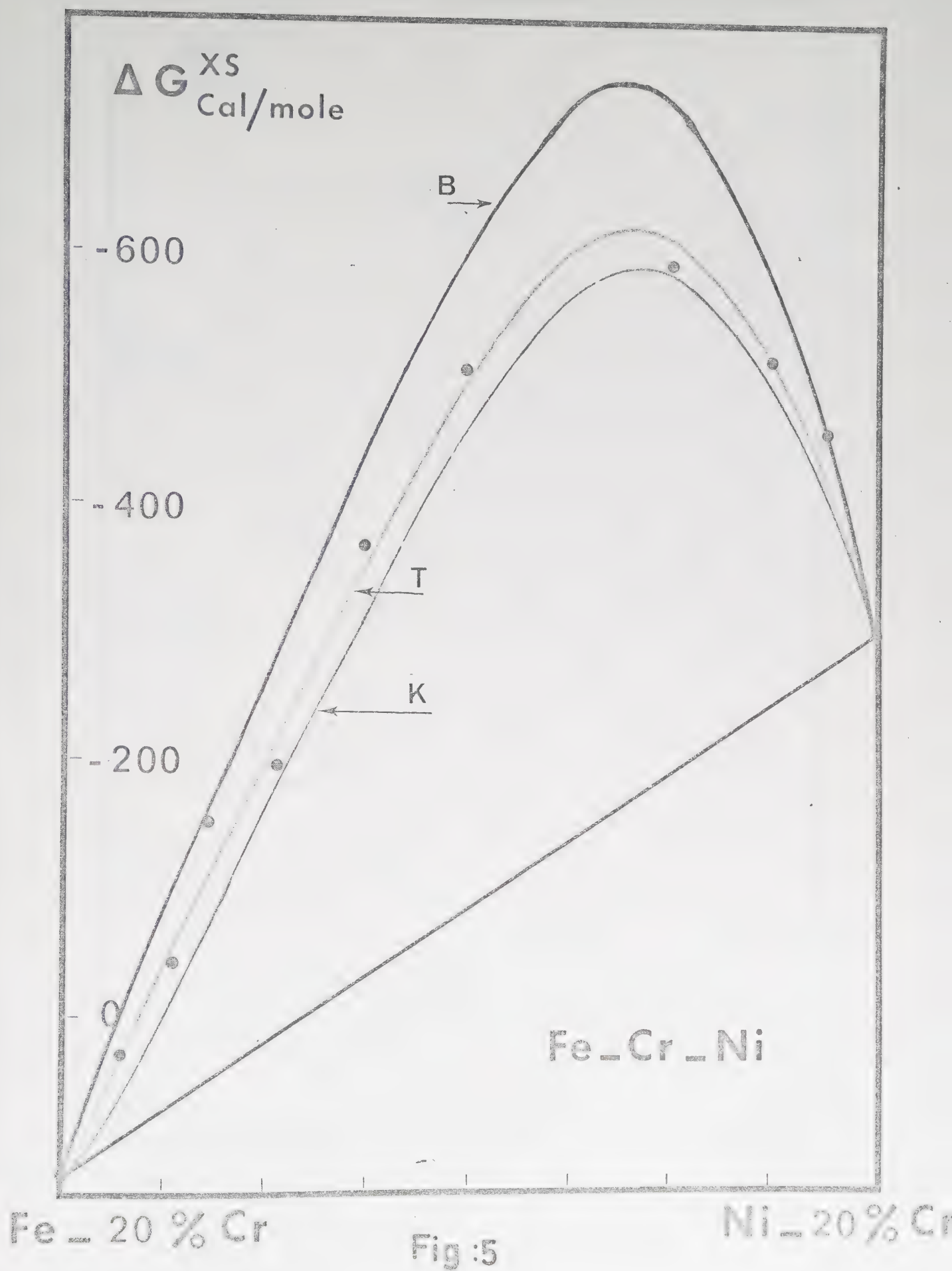


Fig:4



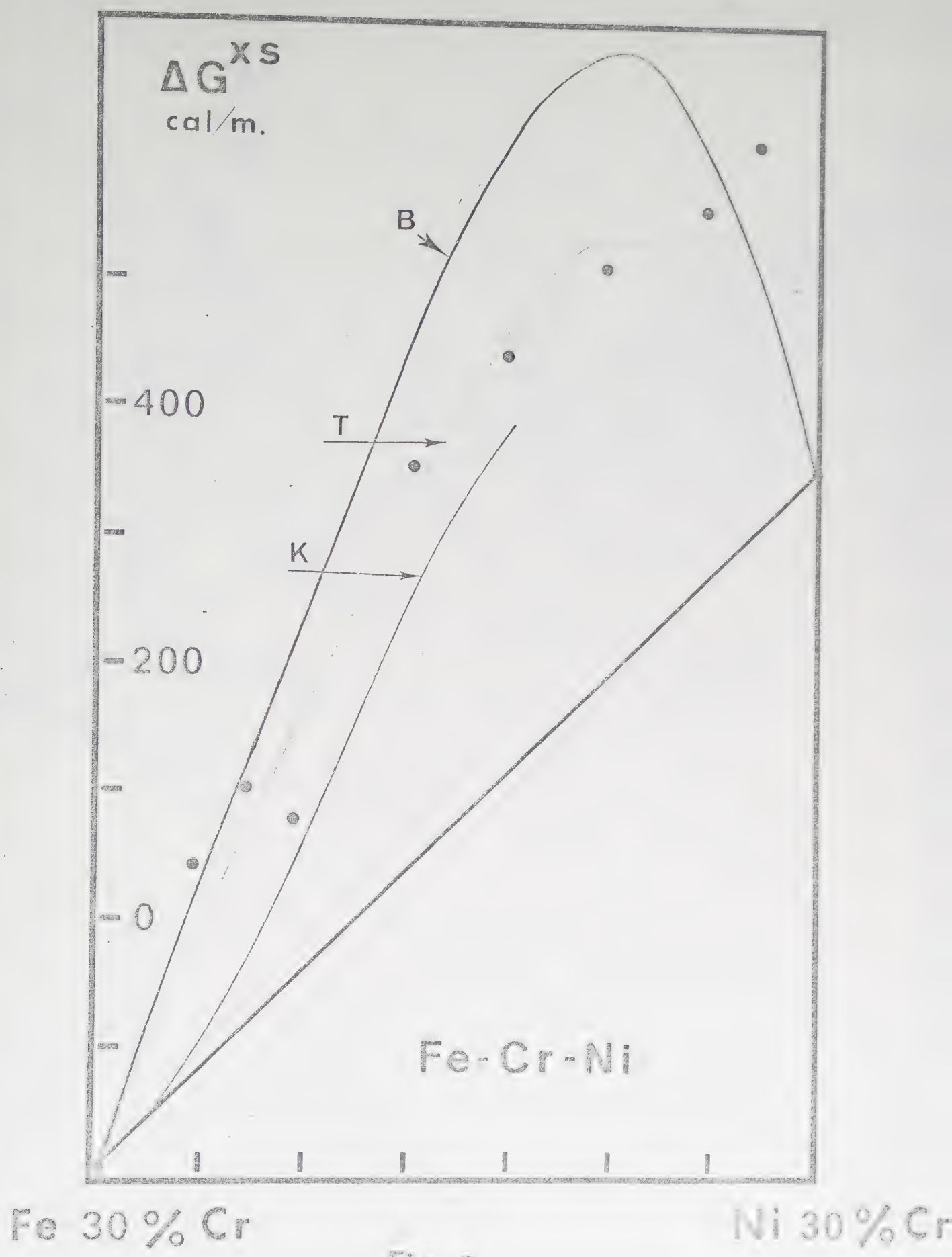
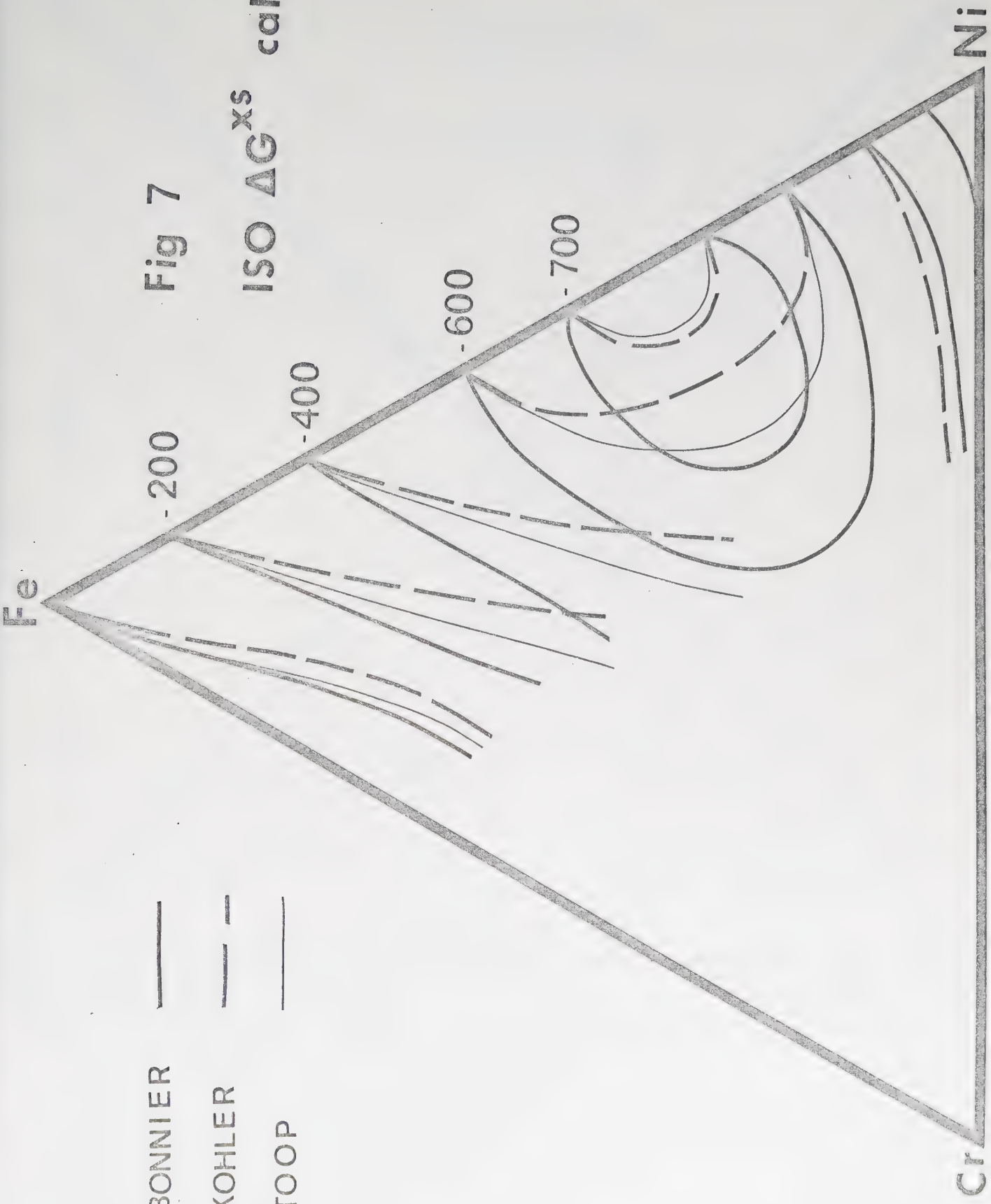


Fig:6

Fig 7
ISO ΔG^{xs} cal/m.

BONNIER
KOHLER
TOOP



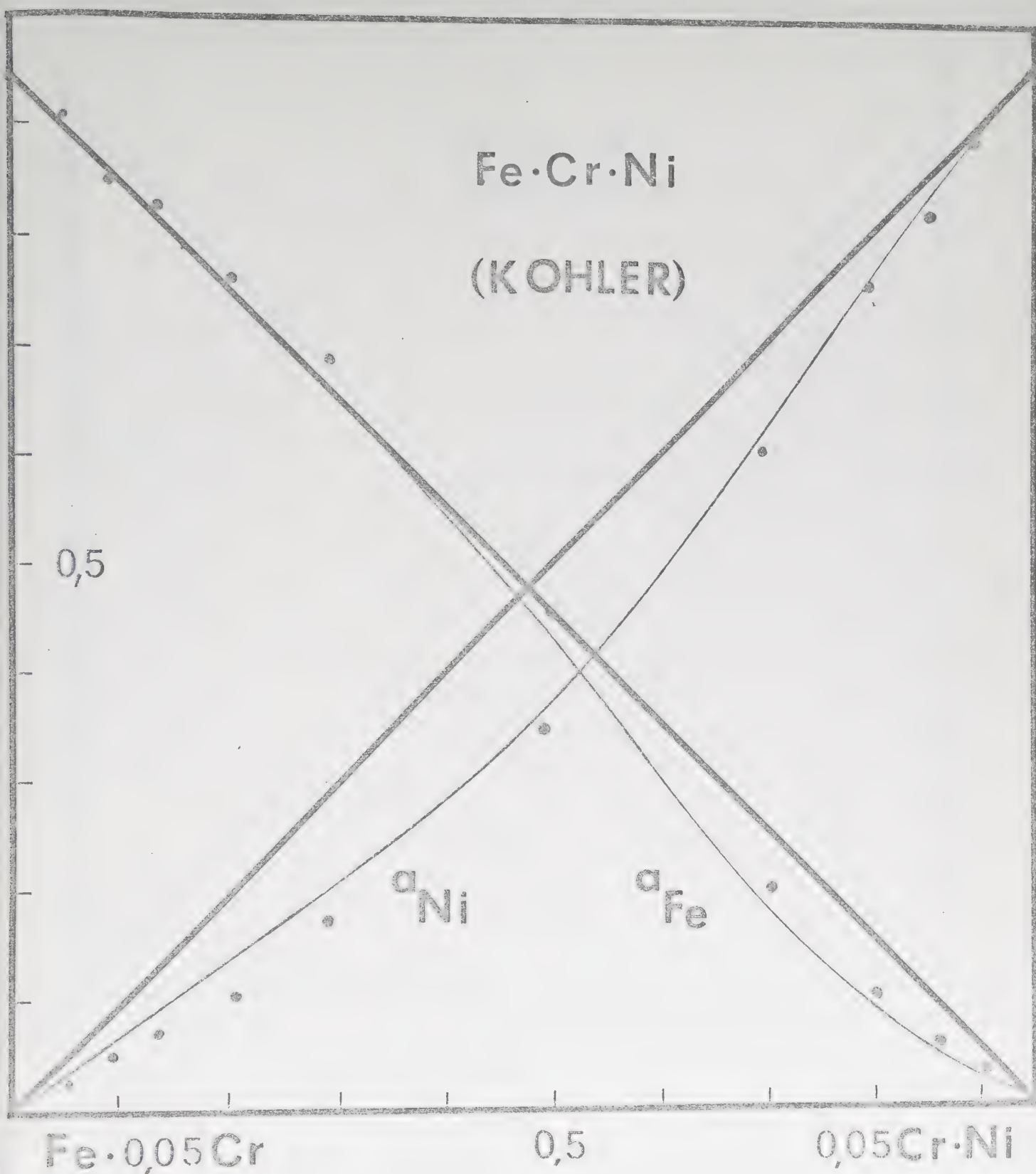


Fig:8

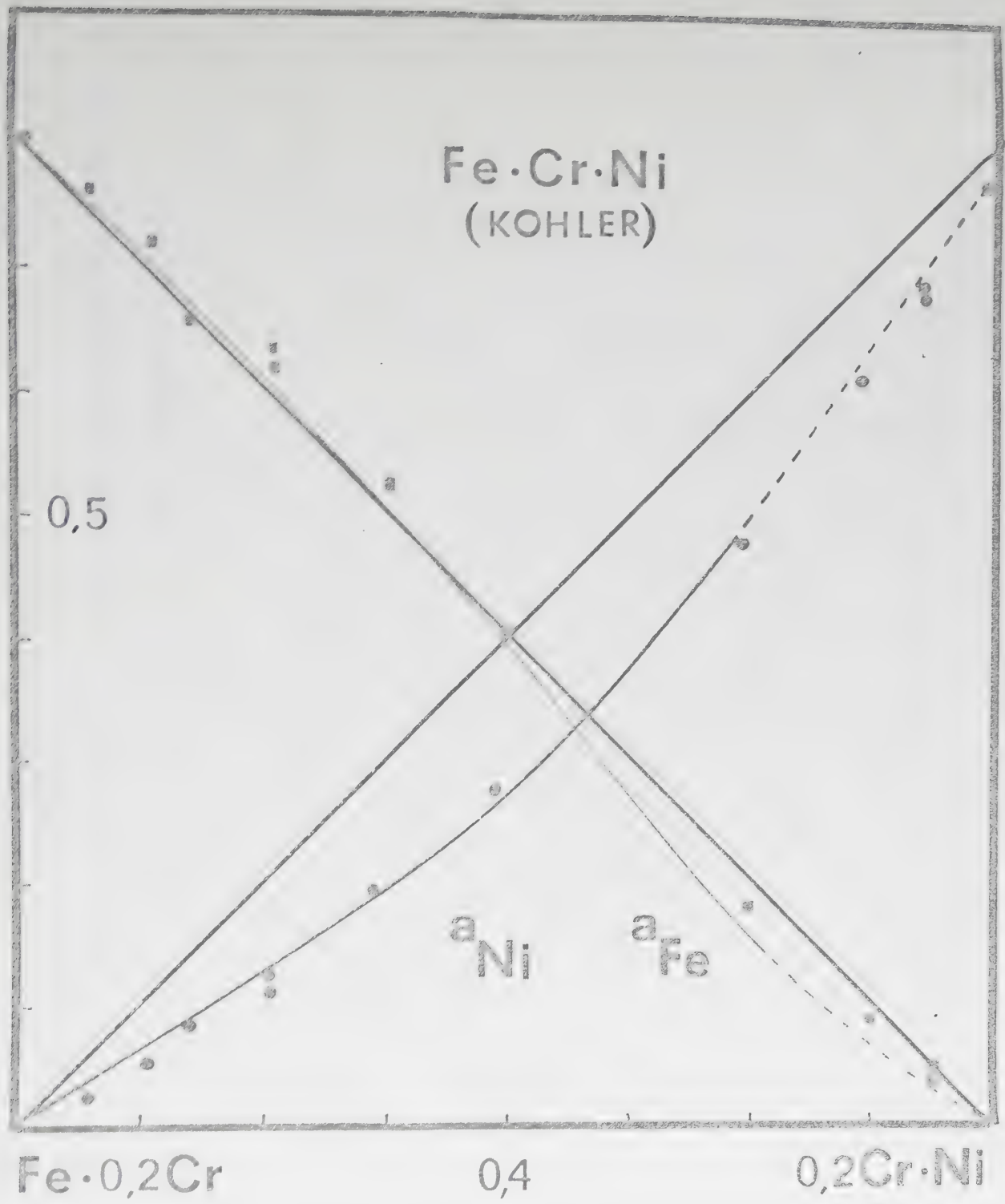


Fig:9

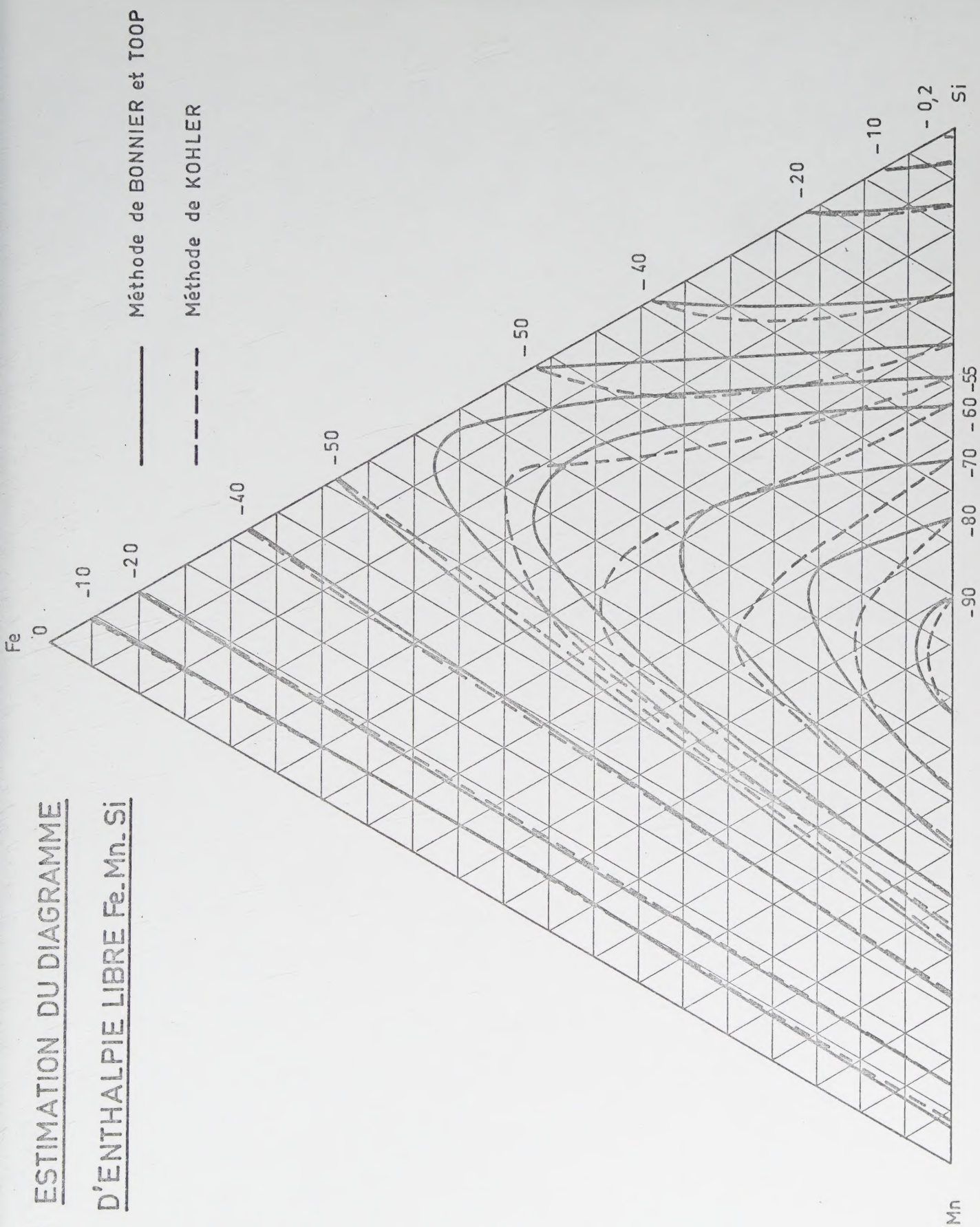


Fig:10 ESTIMATION DU DIAGRAMME

D'ENTHALPIE LIBRE Fe. Mn. Si

